材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

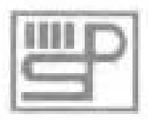
（第10A卷）

核材料

（第Ⅰ部分）

（美）B. R. T. 弗罗斯特　主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 10A 卷)

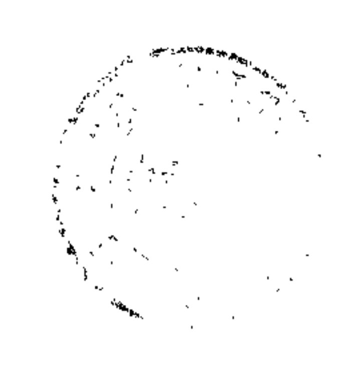
R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

核　材　料

(第 I 部分)

〔美〕B. R. T. 弗罗斯特　主编

周邦新　等译





科学出版社
1999

图字：01-97-1620号

图书在版编目（CIP）数据

核材料（第Ⅰ部分）/〔美〕B.R.T. 弗罗斯特主编；周邦新等译．-北京：科学出版社，1999．7
（材料科学与技术丛书：第10A卷）
书名原文：Nuclear Materials Part Ⅰ
ISBN 7-03-007016-X

Ⅰ．核… Ⅱ．①弗… ②周… Ⅲ．①材料科学②核能-工程材料 Ⅳ．TB3

中国版本图书馆CIP数据核字（98）第27547号

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年7月第一版 开本：787×1092 1/16
1999年7月第一次印刷 印张：34
印数：1—1 700 字数：785 000

定价：73.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换（新欣））

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W.卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年 66 岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986 年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷，他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》于 1991 年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993 年 10 月

前　言

核材料是材料科学与工程中比较新而特殊的一门学科。虽然自开创世界以来，天然放射性就已影响到材料，但它只是在第二次世界大战中原子弹的开发以及后来将该技术改为民用后，人们才产生了对核材料，或更确切地说，就是在核技术中使用的并且是在独特环境中工作的材料进行了解的需求。

真正独特的核材料是锕系元素，其中铀和钍存在于自然界中，其它的则是通过中子轰击而产生。具有奇数同位数的锕系元素可以裂变，产生一系列强放射性的裂变产物。在反应堆使用过的大部分常规材料含有锕系元素和它们的裂变产物，锆是一个例外。压水堆（PWR）促进了锆的冶金学发展是显而易见的。这些常规材料在服役期间受到强烈的辐照。裂变产生的快中子轰击固体会使原子离位。当这些中子减慢速度后而被俘获又会产生放射性物种。在聚变反应堆中，堆容器受到快中子和离子化气体的轰击。

研究不同形式的辐照与核材料间的各种反应，一方面促进了作为固体物理的研究，另一方面则促进了作为材料工程的研究。仅仅是在近些年，主要是通过采用先进技术的计算机模型来描述部件性能的开发工作，才使这两个完全不同的学科结合在一起。这些模型只需要输入描述应力产生、蠕变、气泡形成、原子迁移等的基本数据或方程就可以了。

最后，一个务必不能忽视的问题就是如何处理堆内产生的裂变产物和其它放射性物种；这是在近20年里对核动力的普及到衰退产生影响而未能处理好的问题。

第10卷中有两部分用来描述核材料的认识水平和当代实际事件来龙去脉的相关现象。因此，第1章主要讨论金属燃料，但并不排除讨论其它燃料，文中引入了一体化快中子反应堆——一种新的设计原理，用来对待废物处置以及防止核扩散的问题。第2章论述弥散型燃料，这是一种为了抑制在高裂变速率运行时燃料肿胀以及改善安全性的想法，将燃料弥散在结构或慢化材料基体中。这种燃料被广泛用于研究堆、小型轻便堆，以及高温气冷堆设计中。

二氧化铀是世界上商用反应堆（以及潜艇反应堆）的主要燃料。数百万计的 UO_2 芯块已在反应堆内被辐照并且运行良好。在第3章中描述这种燃料。它的陶瓷相关物，主要是碳化物和氮化物将在第4章讨论。

在二次世界大战后，迅速发展的大多数反应堆涉及到气冷石墨慢化系统。直到70年代，英国和法国的规划一直是建设这种反应堆，而且许多堆仍在运行。石墨存在某些独特的材料问题，例如：Wigner 潜能，这导致了在1957年

Windscale 堆上的一次严重事故。第 5 章论述石墨和其它慢化剂，包括最通用的水。

核燃料的第一级容器是包壳，通常为圆形管。该包壳的性能对反应堆工业的成功至关重要，而事实上这已是反应堆工业的成就之一。这在第 6 章即第 I 部分的最后一章中论述。第 II 部分的第 1 章继续讨论第 6 章的题目，但专门讨论锆合金。反应堆的第二道防线是压力容器，通常为一巨大的焊接钢结构。此外，这种压力容器会出现特殊问题，最显著的就是中子辐照对脆性到延性转变温度的影响。第 8 章描述结构材料。为了圆满结束对非燃料材料的讨论，应该安排包括有关屏蔽和控制材料的章节。但很遗憾，在这领域内的专家如此之少，这一章的内容不得不去掉，如果将来要再版第 10 卷（A，B），将尽力确保它们包括有这样的章节。

为了对前几章提供一个基础材料，第 9 章从固体物理学家的观点描述有关固体——主要是金属的辐照效应的认识现状。顺便提一下，应该注意的是这个认识在电子和离子注入领域中具有重要的应用，这些分别在该丛书的第 4 卷和第 15 卷中论述。

第 10 章讨论目前关于聚变堆第一壁和再生区材料问题的一些设想。聚变反应堆研究与开发已持续了 30 多年，但要达到商业应用，还得 10 年左右。然而，材料问题已明确并且解决它们的办法主要凭借在其它章节中描述的裂变堆知识和经验。

第 II 部分的第 11 章主要集中在工程上并且是用来告诉读者，工程师如何应用在其它章节中描述的知识。书中选编了增殖反应堆技术是因为它的实践者们有时间和远见去发展和采用先进技术的设计编程和方法。

核废物有效处置的重要性早已被论述。第 12 章描述安全处理核废物，尤其是从商业堆芯产生的废物目前的工艺水平。

显然，核材料不是一门孤立的学科。它的所有题目与其它卷中描述的论题相关：例如，使用加工陶瓷燃料的技术参考了在第 17 卷中的关于陶瓷加工的理论知识，离子注入（辐照损伤的一种形式）在第 15 卷中已有详细的阐述，而对了解辐照损伤起决定性的点缺陷行为则在第 1 卷中作了相关的论述。鼓励读者去查阅上述章节。

B. R. T. 弗罗斯特

Argonne，1994 年 1 月

目　录

历史概述

（赵文金 译　周邦新 校）

核动力已享有时代盛名。继二次世界大战结束后的20年里，核动力迅猛发展而且被认为是无限的廉价电力源泉。国际上用许多不同类型的反应堆，包括采用不同的燃料、慢化剂、冷却剂和中子谱的各种反应堆所做的实验。英国和法国追求石墨慢化气冷堆作为快速而廉价生产钚和电的途径。在英国，Magnox和先进气冷堆（AGR）系统仍然为国家提供全部核电。法国在70年代下决心放弃了气冷而转为压水反应堆（PWR）型，现在，法国总电量的75%都是由PWR提供。英国直到1985年明显发现AGR系统具有缺陷时才采取了措施。在这些发展过程中，燃料类型从金属变到氧化物。Magnox和法国气冷堆用金属燃料，但是为了达到高燃耗，AGR以及美国类似的AGR选用二氧化铀，尽管燃料的富集要花费代价。

在美国，生产堆是采用水冷以及由石墨或重水慢化。美国不同于前苏联和加拿大，决定不用这种堆生产电。以Admiral Rickover领导的潜艇反应堆规划大大地推动了美国动力堆的设计，它选择压水系统；起初它用金属燃料但不久就换成了氧化物燃料。在Shippingport建造了这种PWR的民用型，并且形成了除通用电气公司外的所有美国反应堆公司都愿意选择作为发展商业堆型的概念，这已在全球范围内获得了巨大成功。

通用电气公司开发的沸水堆或BWR，在该堆中保持较低的压力以使一回路冷却剂沸腾。虽然该系统也享有成功之誉，但不如PWR广泛。1965年建立了一个模式堆，选择了UO_2燃料，包壳用锆合金以及冷却剂为轻水。

美国潜艇反应堆计划的另一个任务是开发弥散燃料。高中子注量率试验堆的需要而导致了板型燃料的发展，燃料板是由UAl_3或UO_2颗粒弥散在铝或钢基体中组成。这种燃料仍然是全世界研究和试验堆的“挑大梁者”（workhorse）。

在50年代后期，Peter Fortescue和其他研究者提出了将燃料颗粒弥散在石墨基体中并且用氦气冷却的设计思想。这就是从此称为的高温气冷堆（HTGR）。General Atomics（GA）承担商用HTGR的开发，继之以欧洲国际性协议在英国的Winfrith建造了Dragon试验堆，GA在Peach Bottom建造了一个小型动力堆，再加上在Colorado的Fort St Vrain的工厂装置。德国和日本实施了他们自己的HTGR计划；在日本，对高温加热处理过的气体以用于炼钢和其它非动力过程中有着浓厚兴趣。虽然对HTGR工作仍在进行，但步伐却大大放慢了。

虽然慢化系统允许使用低富集度燃料而且显然是十分安全，但快中子谱（未被慢化）堆提供了一个更诱人的前景。从^{238}U增殖钚的能力，在某种意义上可产生比反应堆消耗燃料还多的新燃料。这将大大地扩大了世界的核燃料资源并且避免了对富集铀加工厂的需求。在二次世界大战后不久便开始了增殖反应堆的研究工作，并且在Idaho的Argonne国立实验室于1951年建成了试验增殖堆Ⅰ或EBR-Ⅰ，用液态钠冷却和装有高度富集的金

属铀燃料。它发出了电,这是世界上第一座这样做的反应堆。世界上关于快中子增殖反应堆的发展仍在继续而且许多已被建成,最著名的是法国的超风凰(superphénix)堆,发电量为1100MWe。世界上大多数快堆用二氧化铀钚[$(U,Pu)O_2$]作为燃料,用UO_2作再生区材料来增殖钚,并且用液态钠作为冷却剂。在英国和美国的试验已证明这种堆很安全:冷却泵被关闭后,钠的自然循环能排除堆芯的热。在第1章所讨论的新的研究情况已导致美国快堆计划的新动向(也可以说是相当老的),其目的在于考虑安全性以及防护措施而不只是增殖。这样,液态金属快中子增殖堆或LMFBR这种名称在美国不再流行;它已被更简化的液态金属反应堆或LMR代替,在本卷中美国作者普遍应用了这一名称。

80年代几乎决定了反应堆进一步发展的命运,起初是因为在工业界显然忽略了安全处理废物的问题,而后来又因为1979年在Three Mile Island(三哩岛)以及1986年在Chernobyle(切尔诺贝利)发生的两起反应堆事故。这些事故已被彻底地分析并且从中得到的经验已被用于改善反应堆的运行。目前,在90年代,另一个因素开始起作用:由燃烧矿物燃料排出的废物而引起了全球正在变暖,这可能会导致从燃煤和燃油发电站转向核电站。通过这样一个变化,酸雨现象也能得到改善。核工业的设计已标准化,废物的安全处理已取得了进展,并且正在更彻底地培训它的操作人员。

也许对改进反应堆材料性能方面的成功未给予充分赞扬。PWRs的燃料元件达到了在10年前梦想不到的燃耗水平,而且具有非常低的损坏率。压力壳的完整性已被充分地研究;这是英国决定购买PWR系统的关键所在,并且是材料专业的精英们得出的结论。

不安的是由于工作人员进入退休期,以及该领域还未出现灿烂前景,因此只有少数人选择这个工作,使得核材料领域的人才和知识受到影响。在这种情况下采用新的办法,利用大量文献资料汇集成丰富的知识并易于查找就显得尤其重要。我希望本卷将对这方面的需求作出贡献,并且在这挑战性的领域中激励起更大的兴趣。

作为该卷补充和完善的参考文献还有:

Glasstone,S.,Sesonske,A.(1981),Nuclear Reactor Engineering. New York:Van Nostrand.

Roberts,J. T. A.(1981),Structural Materials in Nuclear Power Systems. New York:Plemum Press.

Simnad,M.(1971),Fuel Element Experience in Nuclear power Reactor. New York:Gordon and Breach.

Olander,D.(1976),Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Oak Ridge:US Atomic Energy Commission report TID-26711.

Frost,B.(1982),Nuclear Fuel Elements. Oxford:Pergamon.

Thompson,M. W.(1969),Defects and Radiation Damage. Cambridge:Cambridge University Press.

Gittus,J.(1978),Irradiation Effects in Crystalline Solids. London:Applied Science Publishers.

B. R. T. 弗罗斯特

1 快堆金属燃料

Gerard L. Hofman and Leon C. Walters

Argonne National Laboratory, U. S. Department of Energy, Idaho Falls, ID, U. S. A.

(周邦新 译 应诗浩 校)

目录

符号与缩语表

D	扩散率
D_i	迁移溶质的扩散率 (均匀溶液中的 i 组元)
ΔH_i	溶液中 i 组元的偏克分子热焓
J_i	均匀溶液中 i 组元的溶质流
N_i	迁移溶质的浓度 (均匀溶液中的 i 组元)
P_i	内部气体压力
P_{ex}	外压
Q^*	传递的热
Q_e	Q^* 中由电子“气”(wind)引起的传热组分
Q_p	Q^* 中由声子“气”(wind)引起的传热组分

Q_m	Q^*中的本征传热组分
r	气泡半径
R	气体常数
T	温度
γ	气泡表面张力
AEC	美国原子能委员会
ANL	Argonne National Laboratory
BOL	寿命起始
Bu	燃耗
CP-5	Chicago pile no. 5 反应堆
CRBR	Clinch River 增殖反应堆
DFR	Dounreay 快堆
DN	缓发中子
DPH	金刚石棱锥体硬度
EBR-Ⅰ，Ⅱ	实验增殖堆Ⅰ，Ⅱ
FCCI	燃料-包壳化学相互作用
FCMI	燃料-包壳机械相互作用
FERMI	费米快堆
FPINZ	燃料行为模拟程序(瞬态)(ANL)
hex	六方形
IFR	一体化快堆
LIFE-METAL	燃料行为模拟程序(ANL)
LMR	液态金属冷却的快堆
MK-IA，Ⅱ	ⅠA，Ⅱ型 EBR-Ⅱ燃料元件
RBCB	包壳破损后的运行
SEM	扫描电子显微镜
TOP	瞬态超功率
TREAT	瞬态反应堆试验装置

1.1 概　　述

虽然金属燃料是液态金属冷却快堆(LMR)的第一代燃料,但在60年代后期,当金属燃料的潜力还没有完全发挥以前,世界范围的兴趣转向了陶瓷LMR燃料。然而,在Argonne National Laboratory的实验增殖堆Ⅱ(EBR-Ⅱ)上,整个70年代都在进行金属燃料的发展工作,EBR-Ⅱ继续使用金属铀-钗合金燃料:U－5Fs*。这10年来,在EBR-Ⅱ上满意地解决了金属燃料性能的局限性,事实上还发现了金属燃料的其它特性。最近对以前及整个70年代开发工作所取得的结果进行了评述(Walters等,1984)*。

在80年代开始,尽管金属燃料显得很有前途,但在发展LMR时仍处于第二种选择。但是,80年代初的一系列事件引起了对反应堆技术的重新评估,包括LMR和与之相关的燃料循环。美国Clinch River增殖堆(CRBR)的取消成为这种重新评估必要性的预兆,后来的事件又增强了这种必要性。从纯经济的观点来看,CRBR和燃料循环存在严重的问题。由几个LMR支撑的处于中心地位的燃料处理工厂十分庞大,当它的费用和内在原理性的问题充分明朗化后,这样一个计划的需求就烟消云散了。此外,Three-Mile Island(三哩岛)和Chernobyl(切尔诺贝利)事故提出了需要一种先进的反应堆概念,能显示出比目前一代的任何反应堆都更安全。最后,对环境保护日益增长的关心引起了对放射性废物处理已有方法的重新审查。

1983年,一种称为一体化快堆的概念(IFR)在Argonne National Laboratory (ANL)形成,其目的是提供一种既安全又经济的方法,解决那些妨碍核动力充分成为世界能源需求的技术和制度方面的问题(Till和Chang,1988;Chang,1989)。这个概念的中心是重视世界上^{238}U的储量必需作为下世纪的能源被利用起来。这样,燃料系统必须包含由辐照^{238}U得到的钚,反应堆必须有好的增殖特性。对一体化概念来说,金属燃料看来是最适合的后选者,在60年代后期发展起来的U－Pu－Zr体系是从另外一些金属燃料体系中挑选出来的,特别是因为它有优良性能的特点。

在1983年以前,金属燃料极好的增殖性能和达到高燃耗的潜力已被承认。在IFR概念的阐述中认识到的金属燃料其它一些特性,使金属燃料更具有吸引力。

首先,金属燃料比氧化物燃料的热导高,安全方面有非常明显的好处(Cahalan等,1985;Marchaterre等,1985,1986;Wade和Chang,1988)。这些有利之处在EBR-Ⅱ上已被演示过:一个试验是从满功率时切断一次流量,另一个是热阱试验,在没有紧急停堆的情况下,反应堆在没有人员和机械的干预下自动停堆(Mohr等,1987;Feldman等,1987;Planchon等,1987)。

• p.4 •

---

* 钗是裂变产生各种元素的一种平衡浓度,是EBR-Ⅱ火法冶金回收燃料循环中残留的几种元素,包括2.5wt%钼、1.9wt%钌、0.3wt%铑、0.2wt%钯、0.1wt%锆和0.01wt%铌。

1) 为原著页码,下同。——译者注

第二方面，通过一种新型的并包含几种固有好处的工艺方法，金属燃料适合于直接回收处理。在金属燃料回收处理中的关键步骤是电解精炼(Burris，1986；Burris 等 1984，1986)。阴极产物包含着铀、钚和少量锕系元素，还有相当多的剩余裂变产物，使得阴极产物有很强的放射性。但是，裂变产物能够被充分地分离，以满足回收的反应堆燃料的核性能需要。因为含有裂变产物使得燃料的放射性很强，所有的回收和重新加工的步骤都在热室中远距离操作。这种回收工艺带来了多种好处。首先，由于材料的强放射性，燃料的转移是不可能的；而且，阴极产物保持着合金状态，同时还有放射性，这种过程使得核武器的扩散不可能实行。第二，这个过程包含了分批的操作，这样，容易改变规模以符合局部的或增涨的反应堆需求；另外，比价分析表明，这个过程与其它后处理方法相比，非常有竞争力。最后，也许是最重要的，这种回收方案使得所有锕系元素基本上能保留在燃料循环中，通过加工返回到燃料棒中，参与裂变而产生有用的能量(Chang，1989)。作为一个结果，从这种过程形成的高放废物仅在数百年中衰变至本底，而不是百万年后。

通过上述讨论的一些优点，金属燃料提供了解决 LMR 中固有的一些技术上或原理上问题的方法。然而，整个 IFR 概念的可行性，包括安全、燃料回收和燃料性能还需要论证。一个积极的研究计划在 1984 年开始，以证明 IFR 概念所有方面商用化的可行性，包括 U－Pu－Zr 金属燃料能够满足所有 IFR 概念要求的演示。下面将总结特殊选择 U－Pu－Zr 合金的合理性，以及对为什么金属燃料能达到高燃耗的设计目标进行解释。显然，以^{238}U 为增殖材料的增殖反应堆需要含钚的燃料；但是，钚和铀-钚合金的固相线温度低，使得实际反应堆的设计成为不可能。因此，寻求添加合金元素以提高 U－Pu 合金的固相线温度。在这系统中能形成合金的几种元素都探索过，铬、钼、钛和锆都可以使 U－Pu 合金的固相线温度提高到符合需要，并且合金中的钚含量在满足需要的范围内。但是锆是唯一最好的，因为它可以抑制燃料和包壳间的相互扩散，改善燃料与不锈钢包壳材料间的相容性(Walter 等，1975)。没有锆存在时，包壳中的镍和铁容易扩散到燃料中，在包壳相邻处形成固相线温度低的物质成分。当发生异常事件时，一旦燃料—包壳界面处的温度超过该处物质的固相线温度时，由于液态物质的渗透会引起包壳的破坏。在钚含量不超过 20wt％的 U－Pu－Zr 合金中，锆的允许含量限制在大约 10wt％，这是因为太多的锆会引起液相线温度的提高，以至超过制造金属燃料时射铸技术所用的熔凝石英模管的软化点(Tracy 等，1989)。在 60 年代末期，钚基燃料合金得到了部份发展，这种合金具有高的固相线温度，并与包壳的相容性能满足要求。

• p. 5 •

然而，提高固相线温度仅解决了难点中的一部分。金属燃料中已觉察到的另一个问题是，增加反应堆中停留时间的可实现性或者达到高燃耗的可能性，直到 60 年代末还未得到完全验证。一种简单的设计改变就能使金属燃料达到高燃耗(Hofman，1980)。初次用在快堆 EBR-Ⅰ，EBR-Ⅱ，FERMI 和 DFR 中的金属燃料是通常所说的高有效密度(85％—100％)，燃料与包壳之间只有很小的或者没有间隙。名词“有效密度”通常是用来考核包壳内燃料的有效密度，用燃料理论平面密度除以包壳内平面尺寸进行计算。低的有效密度能够用高孔隙率燃料或者燃料与包壳之间的大间隙，或者两者同时采用的办法获得。当裂变产物积累至燃料发生肿胀时，包壳在低燃耗时发生变形导致破损。在那时，为加深燃耗尝试的方法集中在燃料的合金化和热机械处理以抑制肿胀，以及用增强的包壳以便在燃料

肿胀开始后限制它的变形。这些工作大部分都没有成功,峰值燃耗到大约3at%是最好的结果。理论的进展被用到金属燃料的设计上,使得燃耗能力大幅度的提高(Blake,1961;Barnes,1964)。在燃料棒中没有加工织构时,燃料肿胀的主要原因是裂变产物中的气体在气泡内的积累、气体压力随燃耗加深而增加,气泡克服表面张力发生长大;这一结果引起燃料基体变形而导致肿胀。理论分析表明,当燃料肿胀达到大约30%时,气泡一定会开始相互连通,这与气泡大小和数量密度无关。因此,作了这样的假设:如果燃料与包壳间的间隙足够大,使得燃料肿胀到体积增加30%时还不会发生燃料与包壳接触,那时气泡将发生相互连通,积累的裂变气体被释放,这样就去除了或降低了引起燃料肿胀的应力。在燃料的上端留出一个大气腔将可收集裂变气体,并使包壳维持在相当低的应力。在60年代后期,金属燃料开发计划终止时,验证了孔隙的相互连通和接着裂变气体释放这种过程,对不同的金属燃料都是发生在有效密度小于75%时。

这样,在60年代结束时,关于金属燃料性能问题的解决办法只证明了可行性,而没有用大量燃料棒辐照到高燃耗给予充分的验证:在金属燃料开发计划终止之前,仅有18根燃料棒在快堆中达到了大约4at%燃耗而未破坏(Walter等,1975)。ANL曾建议EBR-Ⅱ的堆芯改用U－Pu－Zr燃料,用奥氏体不锈钢作包壳,有效密度为75%,并在燃料棒的上端留出一个大的气腔。这种燃料将代替1970年开始用的U－5wt%Fs MK-IA燃料。MK-IA燃料是用奥氏体不锈钢作包壳,有效密度为85%,气腔非常小。对金属燃料的提倡者来说,不幸的是美国原子能委员会(AEC)已作出决定,混合氧化物燃料将是国家下一代增殖堆的燃料。但是,为了混合氧化物燃料和先进包壳材料,EBR-Ⅱ将作为试验堆继续运行,作为一种建议,从经济上考虑最好是把EBR-Ⅱ堆芯从高有效密度的MK-IA燃料转换成低有效密度的燃料,但保持燃料的成分为U-5wt%Fs,而不是U－Pu－Zr(Walter等,1973)。

· p. 6 ·

上面决定的结果是,在1970年为了EBR-Ⅱ的应用形成了MK-Ⅱ燃料设计。MK-Ⅱ燃料是U-5wt%Fs合金,有效密度为75%,开始时用304不锈钢作包壳,后来改用316不锈钢,气腔与燃料体积比大约是0.6。到1974年时,证明了这种新的设计非常成功。直到大约10at.%燃耗时包壳没有发生破损,这比MK-IA燃料好2倍还多。

MK-Ⅱ燃料最通常的破裂形式是在包壳上限位的凹坑处生成微小的晶间裂纹,该限位凹坑是底部为尖的三个小压痕,相互间成120°,在燃料柱上面约2cm处(Seidel和Einzinger,1977)。采用限位凹坑的目的是防止金属燃料在包壳内以某种原因向上发生棘轮式移动,然后在不适当的时间又掉下来,引起反应性增加。然而,大量辐照后的MK-Ⅱ燃料棒表明,只有少数燃料棒中的燃料轻微地向上移动,这样,下一步的设计中就去掉了任何形式的限位方法。后来,没有限位凹坑的燃料辐照后达到了更深的燃耗。

30000多根MK-Ⅱ燃料棒在EBR-Ⅱ中作为标准驱动燃料进行了辐照,获得了始终如一的好结果(Seidel等,1986a,b)。尽管包壳的破损始终发生在燃耗大于10at%时,但仍然将燃耗限制在8at%,这种选择有两方面的理由:首先是燃料组件的六角形套管开始用304不锈钢制作,在燃料燃耗为8at%(大约中子注量为8×10^{22}n · cm^{-2})时,六角套管直径因辐照引起的肿胀而增加,使它无法通过EBR-Ⅱ容器内的储存吊篮。其次是保持燃耗为8at%,它充分低于10.5at%的极限燃耗能力,以保证在稳态运行时,堆内破损的统计概

率非常低，这也是留有宽的裕度，在万一发生异常事件时，能承受得住所有预期的过程。由于这些适当的安全措施，整个70年代EBR-Ⅱ的工作证实了早期对金属燃料具有高燃耗能力的论证。

如像前面讨论的那样，IFR概念重新恢复了对金属燃料的兴趣。但是，到1983年U-Pu-Zr燃料的商用生存能力仍未得到验证，虽然许多与金属燃料性能相关的可行性问题已得到了回答。事实上，金属燃料更多确信的属性已被认识，例如在瞬态运行时增强的性能。尽管如此，从1969到1984年，U-Pu-Zr燃料还是未进行辐照，没有可用的设备来制造这种燃料。仅仅只有18根U-Pu-Zr燃料棒辐照到大约4at.%燃耗，数据库不充实。虽然从这些燃料得到的数据的确显示出必需性能的特点，能够使它们达到高燃耗，此外，除了缺乏U-Pu-Zr燃料可能达到高燃耗的验证外，为了完全解决问题，还有一些另外的问题需要进一步研究。

·p.7·

在1984年，随着制造三元燃料能力的建立，确定了燃料性能验证的计划，以便获得需要的信息，最终从核管理委员会得到了金属燃料的许可证。如前面已提过的，用一些组件进行辐照以确定U-Pu-Zr燃料的燃耗潜力究竟是多少，更换包壳材料后燃料棒的性能究竟如何，选择不同的设计燃料棒的性能如何，例如有效密度、气腔与燃料的体积比，运行温度和线功率。最后，进行一系列的试验以帮助制定出燃料制造的技术要求。与辐照试验同时，分析与堆外试验计划也已确定，以便更好地了解燃料的性能。

领先的三个试验包括了1985年初在EBR-Ⅱ中开始辐照的U-Pu-Zr，它达到了18.4at%燃耗(Pahl等，1990a，b)，试验包括了三种燃料成分的燃料棒：U-10Zr，U-8Pu-10Zr和U-19Pu-10Zr，成分都是重量百分数。燃料细棒的包壳是奥氏体不锈钢，D-9。后来在1985年用同样三种成分的燃料作辐照试验，但包壳是马氏体合金HT-9，这次燃耗达到17.5at%，包壳并未破坏。从这些开始的组件辐照后，积累了大量的信息，这些将在后面的章节中作深入的讨论。虽然合金的显微组织强烈地依赖于合金的成分，但释放到气腔中气体的量与燃耗间的函数关系，对所有辐照的燃料合金都是一致的，如像在孔隙发生相互连通时的燃耗是一样的。此外，还观察到在燃料与包壳接触之前的燃料开始肿胀阶段，肿胀是各向异性的，径向的肿胀比轴向的大一倍多(Hofman等，1990)。可是燃料棒沿轴向有明显的生长，该生长与合金成分及辐照条件有关。如像60年代辐照结果预料到的那样，观察到合金元素径向的重新分布，尤其是U和Zr，尽管Pu的浓度分布图大体上没有变化(Porter等，1990)。由于Zr和U径向浓度改变了，径向孔隙分布也改变了，展现出截然不同的圈或区域，在宏观的尺度上就很明显。直到试验的最大燃耗，奥氏体包壳直径的变化主要是因为辐照引起的肿胀和蠕变，应力的来源是燃料棒中气腔的压力。

直到18at%燃耗，燃料-包壳机械相互作用(FCMI)对奥氏体包壳应变的作用似乎并不明显。已获得马氏体包壳的燃料元件在燃耗直到16at%时的包壳应变数据，在这种燃耗下没有肿胀发生，观察到的包壳应变的确很小，主要是由气腔压力造成的应力单独引起的蠕变。

1.2 燃料行为

1.2.1 肿胀和气体释放

1.2.1.1 铀

·p.8·

虽然事实上纯的金属铀并不用来作快堆燃料，根据快增殖堆的本性，它的燃料中需含有一定数量的钚——但铀是快堆燃料合金的主要组成部分。这些燃料合金中固态相的性能反映了它们在辐照时的行为。从室温到熔点，铀有三种同素异形转变。高温 γ 相是体心立方结构，冷却至 772℃转变成四方的 β 相，β 相冷却至 669℃转变成斜方的 α 相。装金属燃料的反应堆中，燃料元件都在 α 相是平衡相的温度范围内运行。因此，对 α 铀进行了广泛的研究。

α 铀最重要的辐照特性是它的尺寸不稳定性，由斜方晶体结构的各向异性引起各向异性的生长和肿胀（图 1-1）（Kulcinsky，1969）。各向异性的辐照生长是定义为铀样品的形状变化，但无明显的体积增加。在其它一些工作中，Paine 和 Kittel（1955，1958）以及 Loomis 和 Gerber（1968）的结果表明，α 铀单晶体在[010]方向伸长，在[100]方向缩短，而在[001]方向没有明显的改变（图 1-2）。Buckley（1961，1966）对这种现象提出了一种公认的理论，他证明了裂变产生的间隙原子和空位分别在{010}面和{110}面上形成环，如像 α 铀在离位级联中由热峰引起的各向异性热膨胀的结果。本质上来说，这是从{110}面到{010}面的质量转移。Makin 等（1962）和 Hudson（1964）用电子显微镜观察已证实了这种环的存在。由于裂变产物的交互作用（重新结合）和热激活点缺陷的交互作用，这种生长过程的温度依赖关系呈现常见的钟形。在多晶体的样品中，各个晶粒中发生的这种质量转移会引起它们的形状改变和它们之间的失配应变。由于这种失配应变造成的应力，能够通过晶界的塑性变形得到松弛，通常这与撕裂和空隙有关。当采用特殊加工技术，在多晶体中产生择优取向或称为织构时，可观察到这种净各向异性的应变。

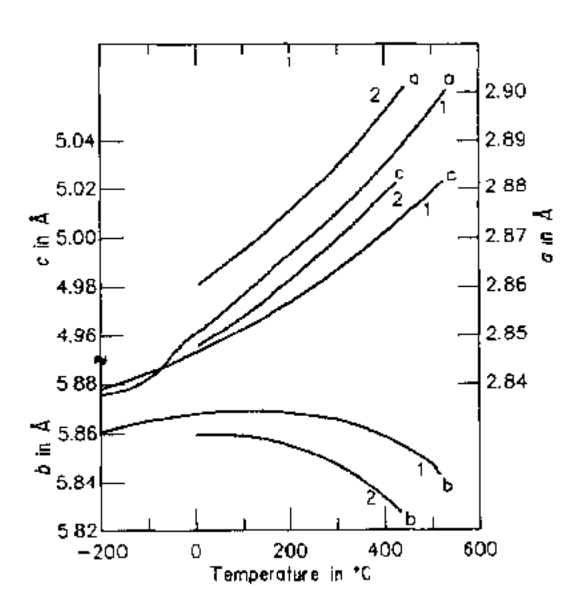


图 1-1 α-U(1)和 α-U-15at%Pu(2)的点阵常数与温度的关系（Kulcinsky 等，1969）

铀的肿胀是由几种机制控制。如像其它的燃料一样，为调节固态、液态和气态裂变产物的这种基本机理，导致了体积增加并与燃耗和温度间存在依赖关系。体积增长量是由铀的裂变产物合金的化学组成和化学性质，以及裂变气体 Xe—Kr 气体气泡的成核与生长所控制。但是，在 400－600℃之间的肿胀，最主要的是由空隙形成所控制。Angerman 和 Caskey（1964）以及 Lehmann 等（1968）证明，引入这种机理在燃耗水平低于 0.5at%时的

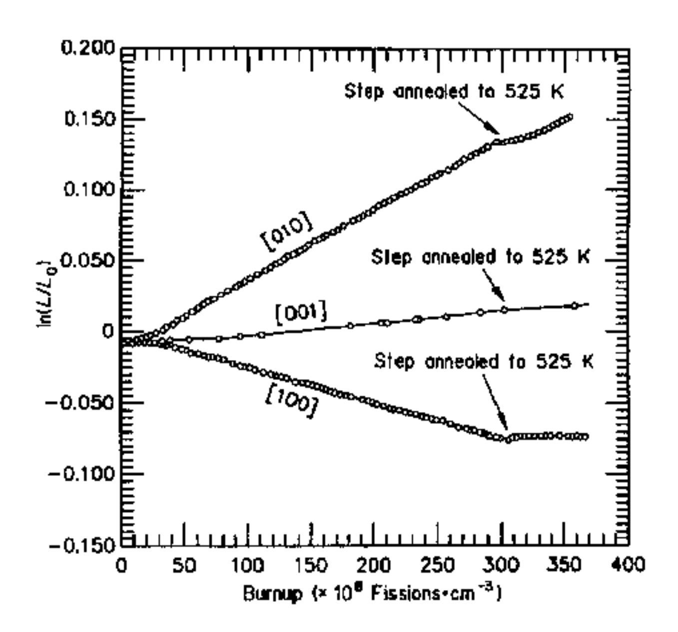
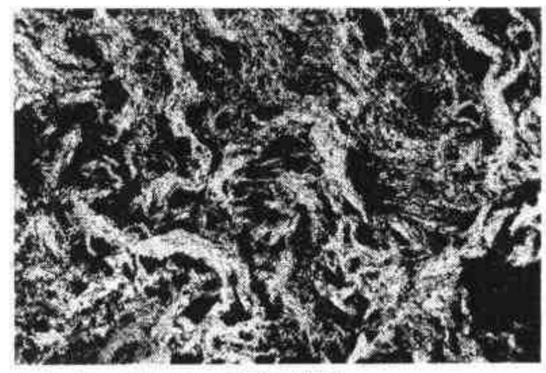


图 1-2　在 4K 辐照时，铀单晶体的[100]，[010]和[001]三个方向的长度变化
(Loomis 和 Gerber，1968)

肿胀可达 50vol%。

• p. 9 •

这种类型的肿胀，其特征是通晶界和亚晶界的撕裂而形成许多大的不规则的空隙，形成一种严重变形后"旋涡状"的组织，如图 1-3 所示(Bellamy，1962；Leggett 等，1963，1967)。除了这种大的空隙外，在 α 晶粒内还有许多小的空隙或撕裂，这尤其是在 500－600℃温度范围内。这种晶内的空隙按晶体学的关系排列，似乎与孪晶界有关(Claudson 等，1959；Mikailoff，1964)(见图 1-4)，这可能是由位错交互作用和空位凝聚引起(Leteurtre，1969)。因为空隙式的肿胀与 α 铀的各向异性生长有关，所以它对晶粒的择优取向以及辐照时存在的应力状态是敏感的。空隙式的肿胀不是由裂变气体驱动，它基本上是发生在低温的过程。因为在撕裂的中间实际上是真空，所以空隙式的肿胀是相对可压缩的。但是在较高的燃耗时，裂变气体将聚集到已形成的空隙中，产生内压而赋予它们像气泡的性质。除非裂变气体能够逃逸出来，否则，产生内压后使燃料的可压缩


a) Unalloyed Uranium, 1250 MWD/T

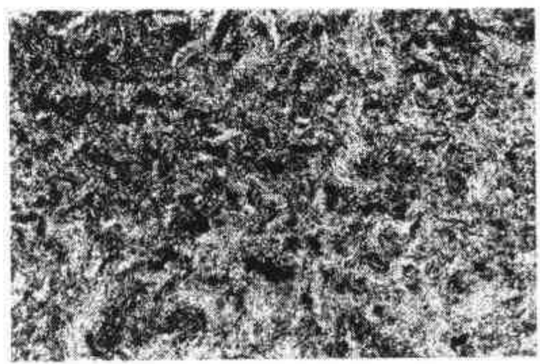

b) U − 150 ppm Fe − 100 ppm Si, 2130 MWD/T

图 1-3　在未合金化的铀和低硅合金中辐照后形成的空隙(250×)(McDonell，1973)

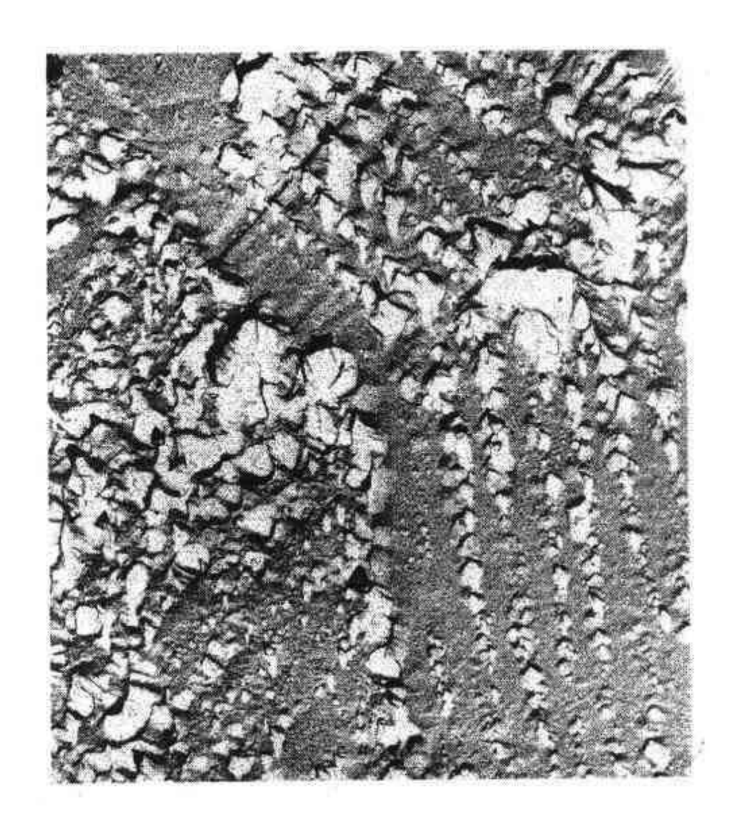


图 1-4　在 575℃辐照至 0.1at%燃耗时铀中按晶体学关系排列的撕裂(Leggett,1967)

性减小。

• p.10 •

由于空隙是辐照生成点缺陷所致,所以在燃料中能控制点缺陷行为的一些冶金现象都将影响空隙形成。McDonell(1973)建议用非裂变金属在辐照时空位-空泡形成的相似机理来说明 α 铀晶内空隙的形成,这样,它对燃料的冶金状态和添加少量合金元素都是非常敏感。特别是添加少量的硅和铁[1]可以急剧地减轻空隙式肿胀,如图 1-3b 所示。

与 α 相的肿胀相反,高温相的肿胀几乎全部是发生于裂变气体气泡的长大,当然,要除去因固态和液态裂变产物对所有相引起的肿胀(Greenwood,1961;Claudson 等,1959)。裂变气体实际上是不溶于金属铀中。由于裂变进行的原因,虽然有一定浓度的气体可以保持着动态下的溶解,但裂变气体将以气泡核析出,其中的一些核在获得更多的气体原子后长大,而另一些核中的气体在邻近发生裂变过程时重新溶解而成为空位。在某一燃耗水平,当有足够的裂变气体产生时,比较大的核成为气体气泡,这些气泡倾向于维持在平衡的气体压力,这是通过气泡生长——增加半径(r)——使内部气压(P_i)与气泡表面张力(γ)和外压(P_{ex})达到平衡,根据以下的平衡关系:

• p.11 •

$$P_i = P_{ex} + \frac{2\gamma}{r} \tag{1-1}$$

外压决定于气泡周围燃料的塑性流变特性(Enderly,1956),介质外部对燃料的压力

---

1) 原文中是硅和铝。——译者注

(Kulcinsky 等,1969;Lehmann 等,1969;Leggett 等,1966),以及与燃料相接触的包壳给予的机械约束。这种机理在高温能够引起非常高的肿胀速率,这时裂变气体的扩散和空位的移动都很快,燃料基体的强度也低,并且未受到外界的约束,γ 相就是这种情况。在低燃耗(低于 1at%)和无外界约束时,铀的几种同素异形体的肿胀与温度之间的关系如图 1-5 所示。

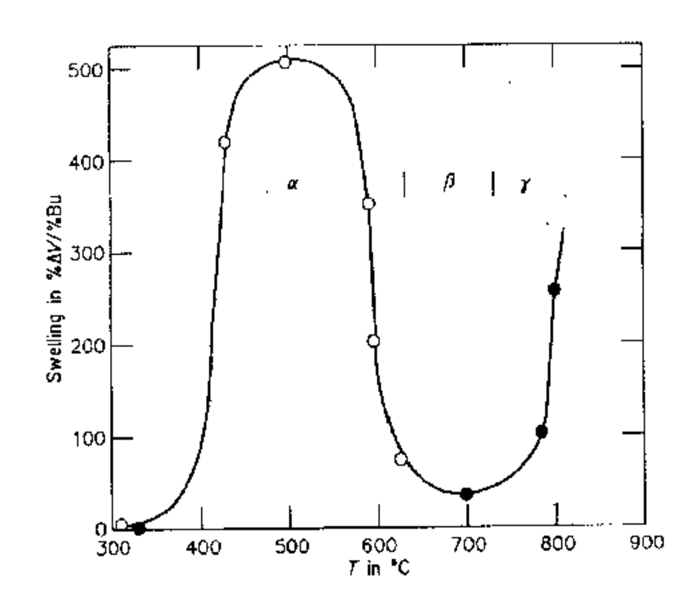


图 1-5 铀的几种相在 0.2at%—0.5at%燃耗范围内的肿胀速率

在空隙范围内和高温裂变气体气泡范围内引起的过量肿胀,在快堆燃料元件中都可以用适当包壳加以阻止。因为包壳的首要功能是在燃料和冷却剂之间作为一种辐射屏障,但它也应该被设计成能承担第二种作用,这就是能承受为限制燃料肿胀时所产生的应力。从公式 1-1 可以清楚看出,如果在包壳内能提供更大的空腔容纳燃料的肿胀,那么,在给定的燃耗下产生的内压(P_i)将更低一些。对一种相当大的平均气泡尺寸,γ/r 将是相当小,这时由包壳约束所造成的外压(P_{ex})将几乎与 P_i 相等。这种模型是由 Blake 提出(1961),他的结果表明,如果提供大约 30%—40%的空腔体积供燃料肿胀,金属型燃料的燃耗能够达到~5at%(在当时已是一个显著的改进)。Blake 在这个模型中没有考虑气体的释放,Beck(1968)根据 Barnes(1958,1964)的建议,证明了在燃料肿胀到~30%时,大部分裂变气体已经释放。这就很清楚,只要留出一个容纳裂变气体的气腔,燃料元件内部的压力就可以减小。在气腔体积与初始燃料体积相等的燃料元件中,Blake 的模型给出有气体释放和无气体释放时包壳的压力和应变的结果如图 1-6。虽然实际的包壳应力与应变取决于所用包壳的尺寸和类型,以及辐照促进的包壳蠕变和肿胀(Blake 没有考虑这一方面),但是很清楚,由于气体释放使包壳的变形大大减小,这使得高燃耗运行成为可能。在管状燃料元件中,大量的空腔体积通常是用燃料与包壳间保持适当的间隙来得到。为了改进燃料至包壳的热传导,这种间隙中充填像钠这种液态金属。燃料上部的气腔应足够大,以便容纳在燃料肿胀时从间隙中挤出的钠,当然还要留出足够的体积容纳释放出的裂变气体。

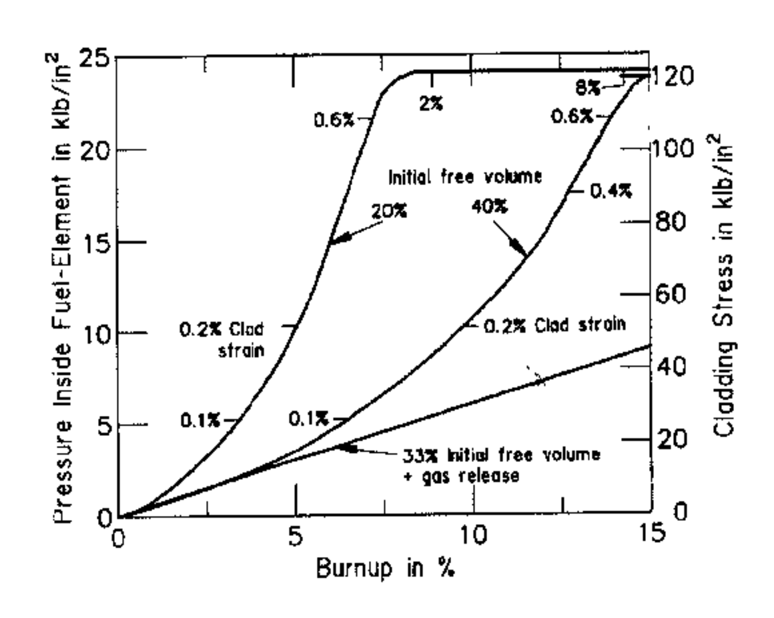


图 1-6　包壳内燃料压力的变化与燃耗的关系(Blake,1961)。Nimonic 合金,500℃,管壁-直径比:0.09(1klb/in²≈6.9×10⁶Pa)

1.2.1.2　铀-钚

钚在 α 铀中的溶解浓度可达 16%,如图 1-1 所示,α 铀相仍保持着它的各向异性特征。钚在 β 铀中可溶解 20%,而在 γ 铀中可以全部溶解。因此,含钚直到 16%的合金,仍能够预料它们具有与铀相似的肿胀行为。辐照试验确认了这一点(Pugh,1961):在 α 相中空隙肿胀处于支配地位,而在 γ 相中,裂变气体气泡的迅速生长占据优势。添加钚后对每种相都增加了肿胀速率,认为这是因为钚增加了合金中的扩散,以及降低了蠕变强度。在较高的钚浓度时,斜方的 α 相转变为四方的 ζ 相,由于各向异性的 α 相消失,因空隙肿胀的组成也减弱了。但是,二元 U－Pu 合金并不适合在高温下使用,因为钚与常用包壳材料中的铁和镍会形成共晶。

1.2.1.3　与非裂变组元组成的合金

•p.13•

企图利用合金化的方法来降低铀的肿胀已作过大量的努力。将高肿胀速率的起始燃耗延迟到足够高的燃耗水平,以得到热堆中满意的燃料性能,这方面已有大量的工作取得了极大的成功。这就导致了所谓"调整的"铀的发展——铀中添加少量的 Al、Fe 或 Si(McDonell 和 Angerman,1965;McDonell,1965,1973;Barnes,1964;Jepson 和 Slattery,1961;Lehman,1969)。这些合金元素形成各种细小的沉淀相,可以控制点缺陷的行为和晶粒尺寸,因此,减少了低燃耗下的撕裂现象(见图 1-3)。但是,对快堆燃料所作的相似尝试并没有成功,没有获得高燃耗(大于几个 at%)的可能性,不能将肿胀降低到足够的水平以阻止燃料-包壳的相互接触。在燃料-包壳接触后继续辐照时,燃料内部裂变气体压力的积累会在包壳中产生不可接受的应力。

然而,如像 1.1 节中所讨论过的那样,快堆燃料的高燃耗可以通过在包壳内提供足够

的空间让它肿胀，以及在燃料元件中单独的气腔容纳释放气体的办法获得。因此，单独采用添加合金元素的办法以控制快堆金属燃料的肿胀似乎是不必要的。当肿胀速率本身对保证燃料元件高燃耗能力并不重要时，了解添加这些合金元素对肿胀的影响只是为了预测肿胀行为和裂变气体的释放，为了模拟燃料元件行为和进行反应堆物理计算时的需要。另外，燃料合金化还有其它原因。例如，在铀和铀－钚燃料中添加锆是必需的，这样可以改善燃料与钢包壳材料之间的化学相容性。此外，在辐照过的燃料再循环时，乏燃料进行火法精炼实际上会形成一定的裂变产物和燃料的合金。

研究含铀量较高的合金时，集中在与高温 γ 相铀能形成大范围固溶体的这些合金元素，特别是 Mo，Zr，Ti 和 Nb 四种元素。这些元素能降低立方 γ 相界的温度，更能使燃料在各向同性的 γ 相状态下运行；它们也增加了固相线温度，提高了燃料熔化的裕度。

在低燃耗下，这些合金的肿胀行为与 γ 相的相对稳定性有关，如图 1-7 所示（Thomas 等，1958）。U－Nb 的 γ 相很快分解成两相，其中主要是 α 相，即使在中等的温度也是如此。这时肿胀的特征是很快在 α 相中形成空隙，与 α 铀在 300－400 C 范围内的特征相似。如图 1-8 中的肿胀曲线所示，添加 Zr 稳定的 γ 相看来在空隙阶段抑制了这种合金的过度肿胀。

虽然 U－Mo 比 U－Nb 更稳定，它的肿胀行为（见图 1-8）主要是由于辐照对 α←→γ 相变影响所致。已证明在足够高的裂变速率下，γ 相在非常低的温度下也是稳定的（Kittel 等，1964；Bleiberg 等，1959；Kryger，1960）。在这些条件下空隙形成被完全抑制，这种合金在高温时发生的高肿胀速率是由于 γ 相中形成气体气泡的结果。如像纯铀中的情况那样，空穴肿胀可以通过添加少量 Si，Al 和 Fe 这种第三元素来降低。在 U－Fs（基本上是 U－Ru－Mo 合金）合金中已经这样做了，引起肿胀行为的变化如图 1-9 所示。

• p. 14 •

用合金化的方法来降低快增殖堆中含钚燃料的肿胀一般都没有成功。在英国（Frost，1962）和法国（Mustelier，1962）的研究者们集中在 U－Pu－Mo 体系上，他们的选择依据是以前用 U－Mo 合金所做的实验。在有意义的

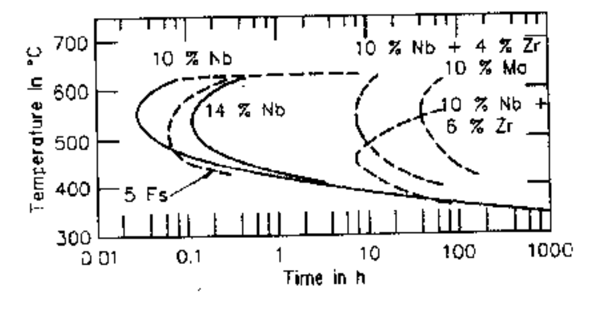


图 1-7　γ 铀合金的转变开始，在 900 C 固溶处理（Thomas 等，1958）

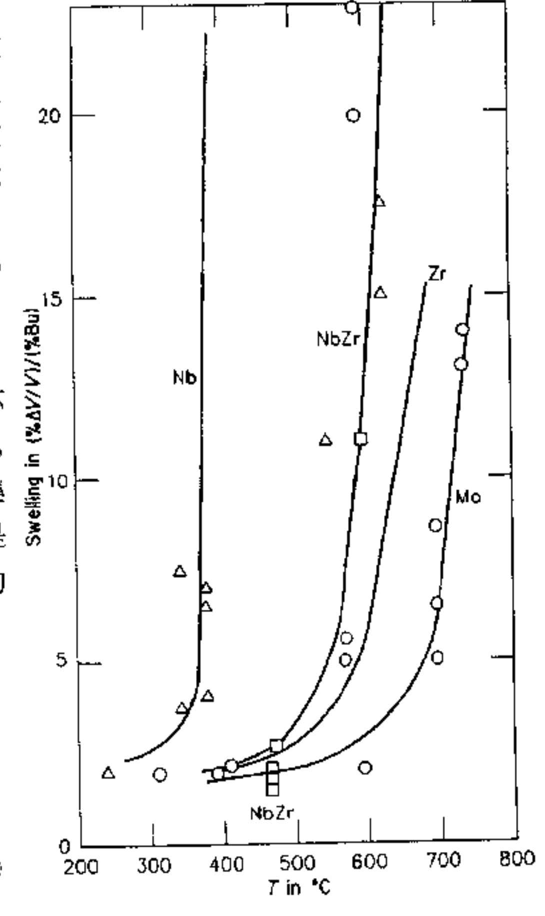


图 1-8　各种 γ 稳定的铀合金的肿胀速率与辐照温度间的函数关系

温度范围(500—700 C)内,燃耗为～1at%时,这种合金的肿胀高达100%。这时的肿胀是由于形成大量的裂变气体气孔,类似于高温γ—U辐照时的情况。在美国的工作是集中在U—Pu—Fs,U—Pu—Ti和U—Pu—Zr体系中,也得到了相似的结果(Horak等,1962;Beck,1968)。

虽然为获得高燃耗已不再需要降低肿胀,但这些试验对说明不同合金中连通气孔的发展以及伴随的气体释放仍是重要的。气体的释放与肿胀间的关系看来与燃料合金的成分无关,如图1-10所示。另外,从这些试验中得到的肿胀速率对后来元件的设计是有用的,从这些数据可以确定燃料长度的增加和燃料-包壳达到接触时的燃耗。

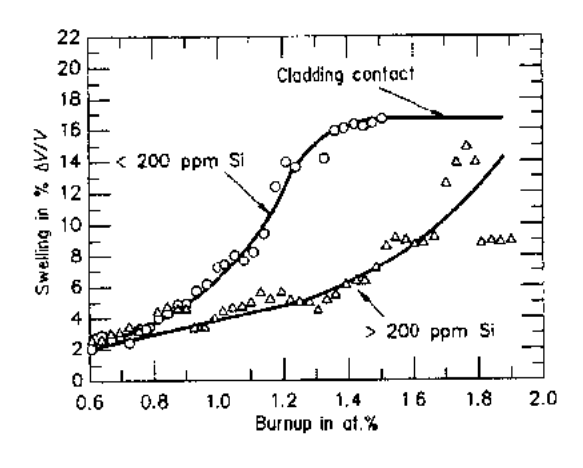


图1-9 Si对U—5wt%Fs燃料肿胀的影响,以及它与燃耗的函数关系

图1-10 裂变气体释放与燃料体积增加的关系(Beck,1968)

1.2.1.4 *液态金属冷却快堆的燃料*

·p.15·

肿胀和气体释放

由于当前积极开展研究的只有金属燃料合金,虽然可以获得U—Fs合金过去的数据以及关于其它合金的有限信息,但最大量的数据还是关于U—Pu—Zr合金。图1-11中以这些合金燃料棒长度的增加与燃耗间的关系来描述一般肿胀行为。随着燃耗增加肿胀发生相当迅速,这是金属燃料的特征;U—Fs合金表现出稍微低一点的速率,这是因为前面已提到的添加Si对肿胀延缓的效应。事实上所有长度的增加都发生在肿胀的燃料棒还没有和包壳接触之前的燃耗间隔内。轴向肿

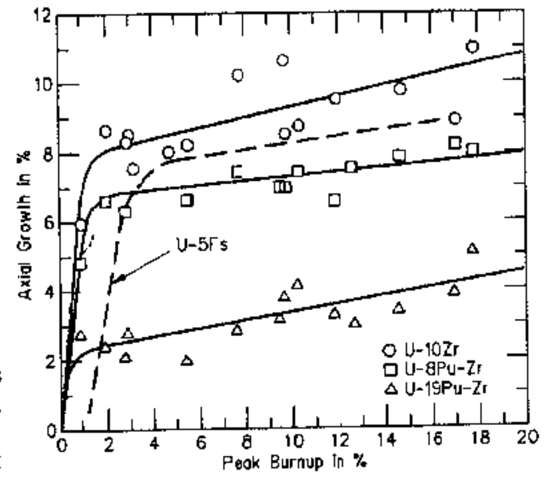


图1-11 不同金属燃料的燃料长度增加与燃耗间的关系(EBR-Ⅱ辐照)

胀的水平取决于燃料的有效密度。典型的平面有效密度选择在大约75%，使得充分肿胀后有利于裂变气体从燃料中释放出来，该肿胀量大约是30%（如图1-12）。对各向同性的肿胀来说，这么大的平面肿胀将转换成大约15%的长度增加。但是，观察到的长度增加总是比较小，这说明肿胀是各向异性的。这种效应的主要原因看来是因为燃料棒的中心热一

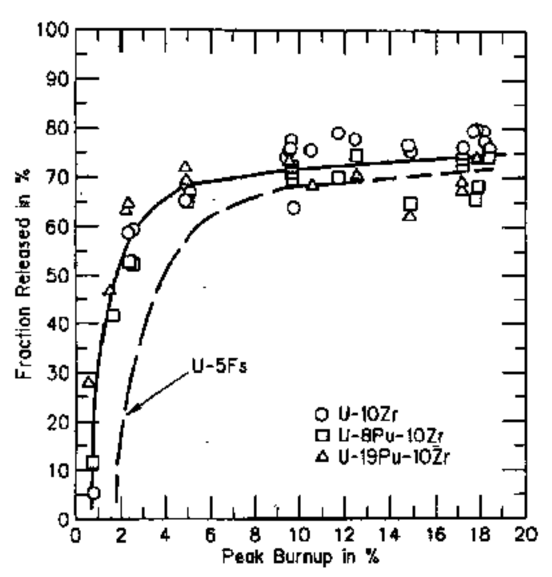


图1-12 不同的金属燃料中裂变气体释放到燃料上部气腔中的量与燃耗的关系（EBR-Ⅱ辐照）

些而外圈冷一些造成肿胀行为不同，U－10Zr的情况如图1-13所示（Hofman等，1990）。

· p. 16 ·

在主要是γ相的燃料中心部分，形成了大的气泡，这表明燃料具有较高的塑性，因此，能承受剪切应力的能力较低，极端时（如果中心部分是粘滞状的性质），在中心部分的裂变气体压力将对周边壳层施加一个接近双轴载荷，径向应力组分是轴向的两倍。在周边燃料区（主要是α相）应力对肿胀的影响将引起径向比轴向更大的应变，因此发生各向异性的肿胀（Kobayashi等，1990）。在U－Pu－Zr中各向异性的肿胀尤其显著并变化无常，如图1-11中燃料轴向生长的变化。

在某些含Pu较高的合金中各向异性更大一些（与低轴向肿胀成比例），这是因为在径向的不同区域中存在不同合金相的变化。这种变化是因为Zr沿径向温度梯度发生了相当快的重新分布而引起。U－Pu－Zr的平衡相图表明（图1-14），沿着运行着的燃料元件的径向可以找到不同相区的界面。在这些相中Zr的溶解度随温度不同而变化；这样，

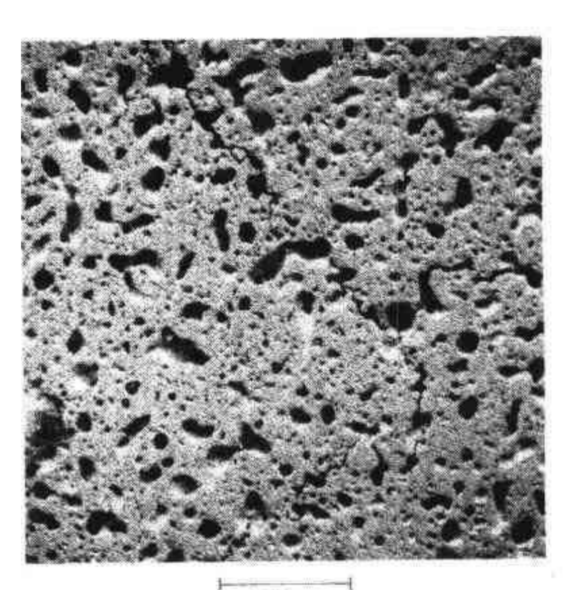


图1-13 辐照后的U－10Zr中不同气孔的形貌，上面主要是γ相，下面主要是α相（扫描电镜照片）

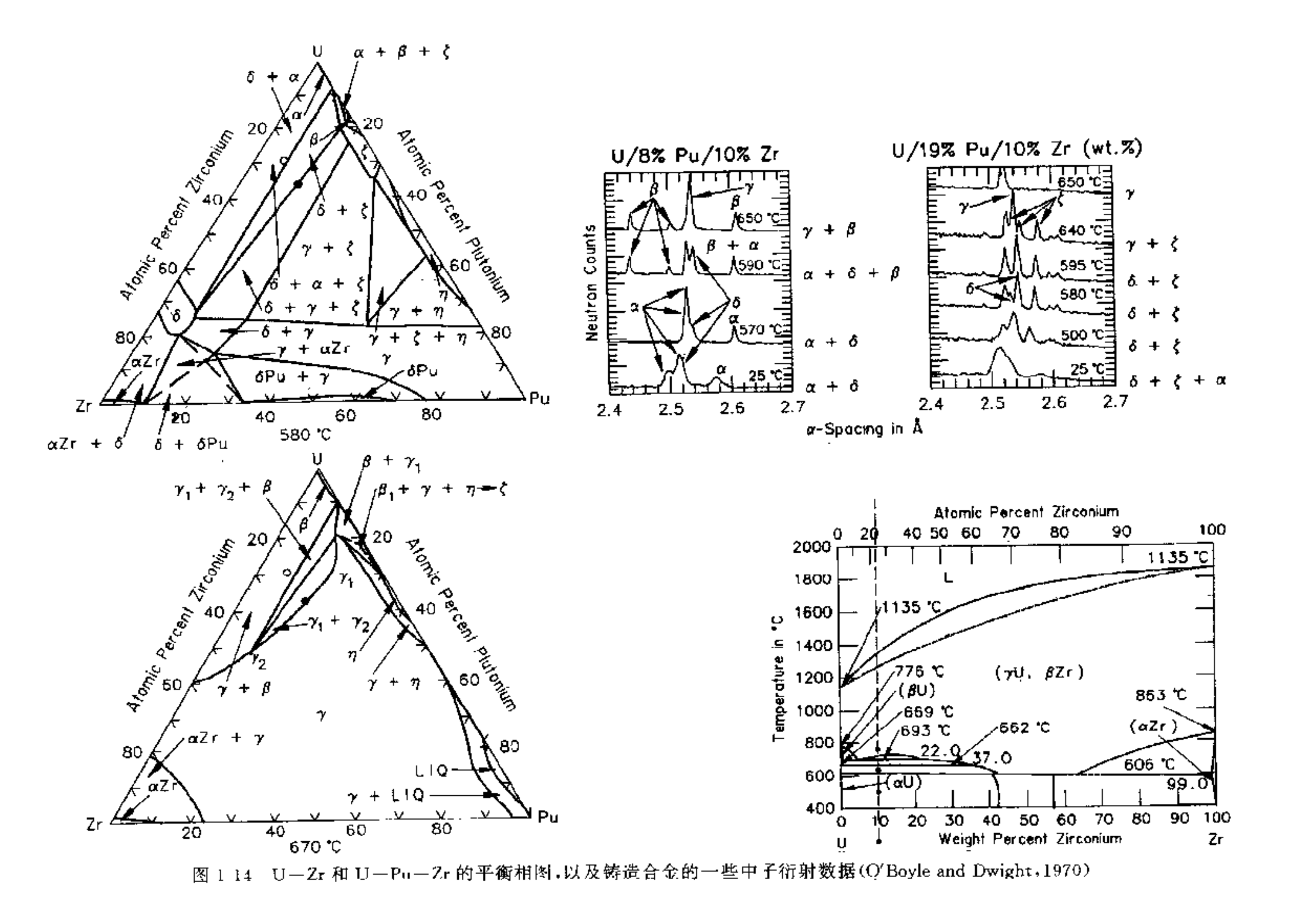
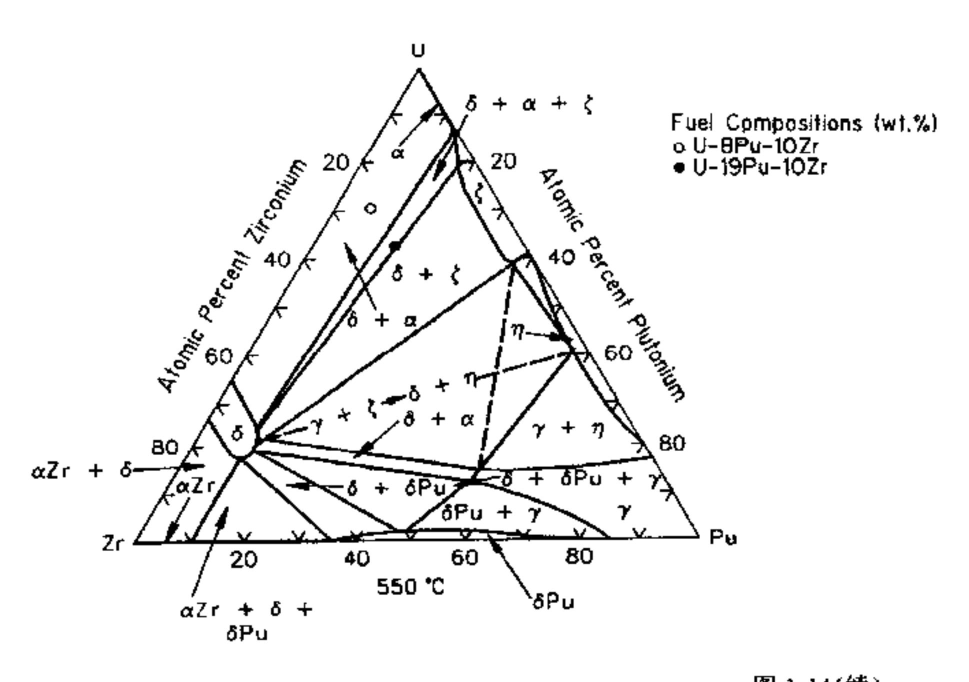


图 1.14　U—Zr 和 U—Pu—Zr 的平衡相图，以及铸造合金的一些中子衍射数据(O'Boyle and Dwight, 1970)



Phase composition in mol% vs. temperature for U-10%Zr fuel pin				
T in °C	α	δ	β	γ
25	88 %	11 %	–	–
500	72	26	–	–
635	71	–	–	27 %
750	–	–	–	99

图 1-14(续)

在这些相中燃料成分的化学位梯度以及热流都可以产生扩散的驱动力。由于 Zr 向元件周边温度较低的 Zr-δ 相迁移，在元件中心部分形成了主要是 Pu-ζ 相的低 Zr 区。部分运行在更高温度的燃料元件，这时 Zr 向中心高温区 Zr-γ 相迁移，也向周边 Zr-δ 相迁移，在半径的中部形成了 Zr 的贫化区。

• p. 17 •

径向不同区的位置基本上是根据燃料的等温线划分，这也取决于合金不同相的相界。在冷却剂向上流动和燃料中正弦轴功率分布的通常情况下，峰值燃料温度在燃料柱的中部到顶部之间。图 1-15 是中等功率时 U－19Pu－10Zr 燃料元件中产生分区图型的一个例子。在功率更高的那些元件中，峰值燃料温度移向更高的轴向位置，在半径的中间部分产生 Zr 贫化区的这种三区分布可以扩展到燃料柱的真正顶部。

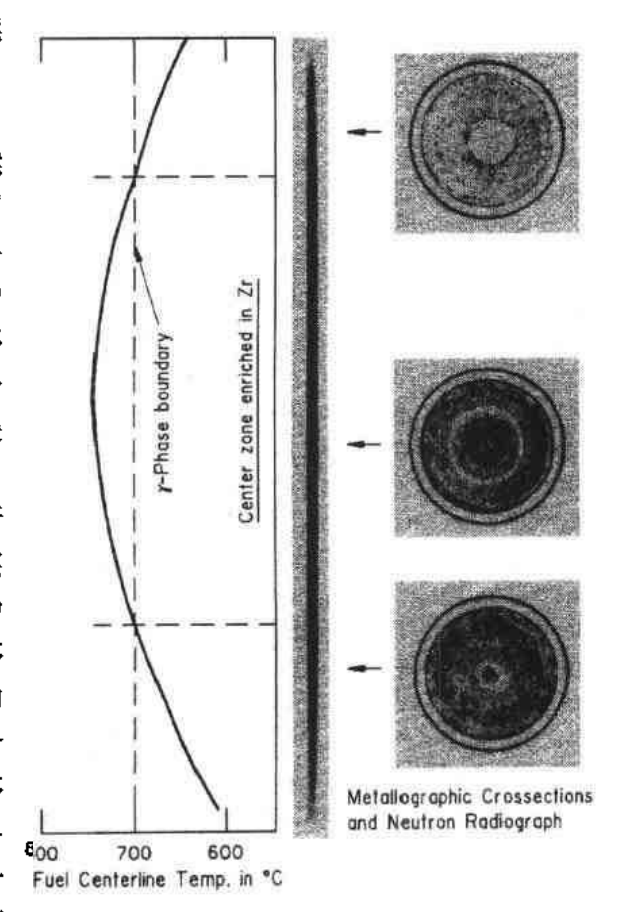


图 1-15　U－19Pu－10Zr 燃料元件在 17at.% 燃耗时沿中心线的轴向温度分布，以及三个截面用中子照相显示的相关径向区图

在温度梯度下合金组分的迁移（所谓 Soret 效应）在大部分合金体系中用实验方法来测量是相当困难的，这是因为这种动力学过程非常慢。但是，这种迁移通常在动力堆燃料能观察到，由于大的温度梯度可能还有裂变促进扩散的联合作用。混合氧化物中裂变产物的迁移(Hehenkamp，1977)以及 U-氢化锆燃料中氢的重新分布(Merten 等，1963)是一些例子。对于温度梯度下保持均匀溶液中各个溶质的重新分布，化学驱动力来源于溶质的化学位与温度的依赖关系，以及来源于传导电子和声子的能量传递。这种系统通过调节自身的成分使其总自由能趋于极小，因此，产生的化学位保持常量。在温度梯度下的溶质流量的特征是根据 Fick 第一定律确定的迁移溶质的唯象学的参量决定，这个参量称为传递热 Q^*

$$J_i = \frac{-D_i N_i}{RT}\left(\frac{RT\partial \ln N_i}{\partial x} + \frac{Q^*}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right) \tag{1-2}$$

式中，D_i 和 N_i 是迁移溶质的扩散系数和浓度。

根据目前理论，传递热由三部分组成，其中 $Q^* = Q_{in} + Q_e + Q_p$，Q_{in} 是本征传热，Q_e 和 Q_p 是电子“气(Wind)”和声子“气传热”(Wever，1973)。

传递热可以是正值，也可以是负值，这决定于它的组元的符号和量值。例如，纯铀 Q^* 的测量值是 $+5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$（$\sim +21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$）(D'Amico 和 Huntington，1969)，锆是一

34kcal · mol^{-1}(～－143kJ · mol^{-1})(Campbell 和 Huntington,1969)。在它们纯的状态下，铀向着温度梯度低的方向迁移，而锆向着高的方向迁移。不管这对 U－Zr 合金是否重要，我们不会随便去推测。至今，考虑了所有对 Q^* 贡献的正确模型仍使研究者们困惑。在缺乏这种能予测目前燃料合金中热迁移的方向和量的模型时，我们可以用 Shewmon(1958)对两相合金发展的唯象方法来解释我们的观察结果。作了一些适当的假定后，公式(1-2)可以写成

$$J_i = -\frac{DN_i}{RT^2}(\Delta H + Q^*)\frac{dT}{dx} \tag{1-3}$$

式中，ΔH_i 是溶液中组元 i 的偏克分子热焓。迁移方向由($\Delta H_i + Q_i^*$)之和的符号决定。

根据这个理论(仅考虑 Zr)，在高温 γ 相区($\Delta H_{Zr} + Q_{Zr}^*$)<0，在 $\beta+\gamma$ 相区，($\Delta H_{Zr} + Q_{Zr}^*$)>0，这导致了在燃料中心 Zr 的富集，中间部分(原始为 $\beta+\gamma$)Zr 的贫化如图 1-16 所示。在燃料中心线温度较低时，不存在 γ 相，这时 Zr 只发生向外迁移，导致中心区(原始为 $\beta+\gamma$)贫 Zr。

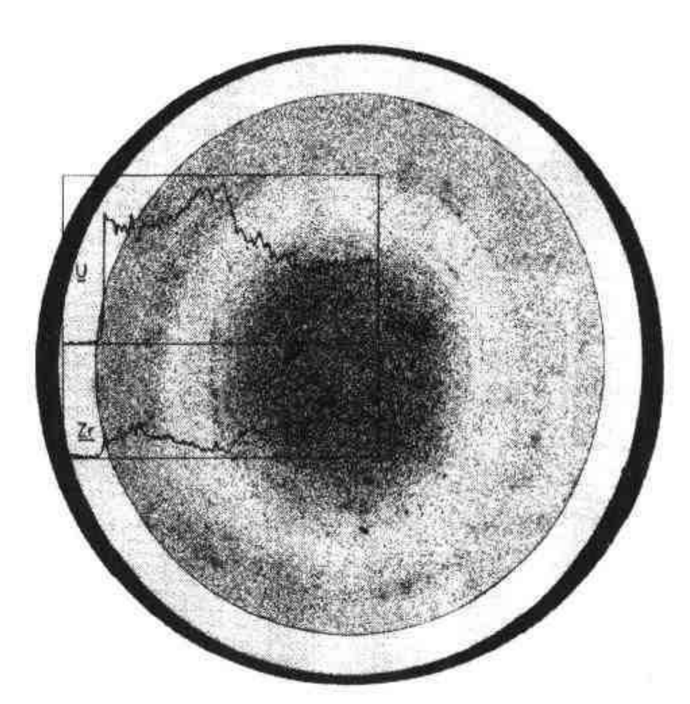


图 1-16　U－10Zr 元件在 5at.％燃耗高温区的金相横截面图，并叠加探针扫描结果，表明区域形成和 Zr－U 的重新分布

· p. 19 ·

在低 Pu 燃料(3％和 8％)中，Zr 的重新分布速率基本上与 U－10Zr 的相似，但在 Pu 浓度为 19％和更高的燃料中，Zr 的重新分布速率快得多，图 1-17 是燃料元件在～2at％燃耗的情况，辐照时的功率密度(也就是温度梯度和裂变速率)与图 1-16 所示的二元 U－10Zr 元件相似。在这些含 Pu 较高的合金中，由于 Pu-ζ 相的存在，Zr 的扩散系数较高以及热力学力较大可以是重新分布较快的原因。从观察到在较低功率密度的高 Pu 燃料元件中，明显的 Zr 迁移和区域形成被推延到更高的燃耗(～5at％－6at％)这一现象，表明了温度梯度大小(dT/dx)和裂变速率对扩散系数(D)(在目前的试验中不能将两种参数分离开)和重新分布现象的动力学影响是明显的(Porter 等，1990)。

在高 Pu 和高功率密度的燃料元件中，如果区域形成得很快(也就是在辐照早期燃料-包壳还未接触之前的肿胀阶段)，它将明显增加径向肿胀速率。这种径向高肿胀速率在燃料周边产生足够大的应力以致形成裂纹，如图 1-17 所示，这同时也增加了肿胀的各向异性。

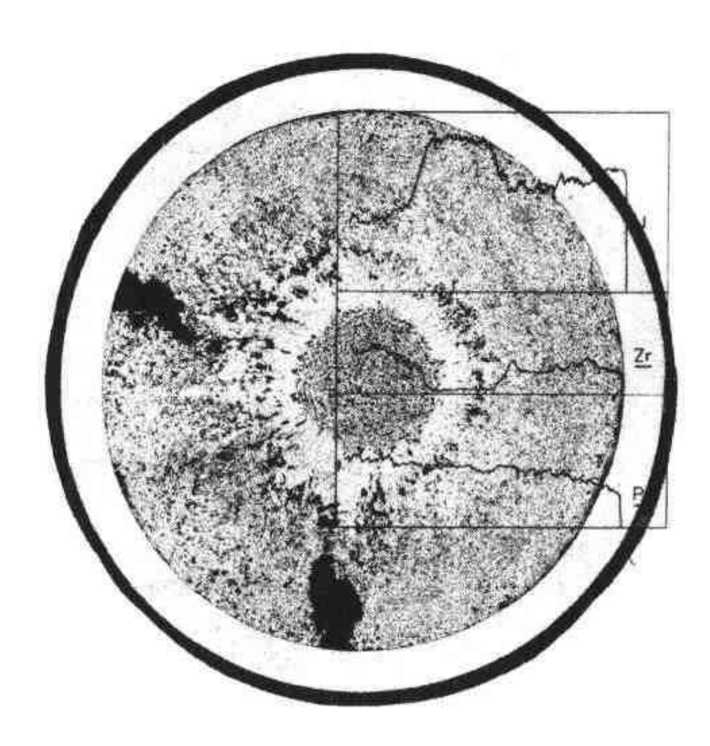


图 1-17　U—19Pu—10Zr 元件在 3at%燃耗高温区的金相横截面图，并叠加探针扫描结果。表明区域的形成、开裂和 Zr—U 的重新分布

金属 LMR 燃料中孔隙率的发展取决于燃料中各种相的存在。在所有合金中，高温立方 U-γ 相表现出的特征是大的相互连通的气泡，类似于在纯 γ 铀中观察到的那样。在较低温度以 U-α 相为主体时，撕裂型的孔隙特征是明显的。在 U—Zr 和 U—Pu—Zr 中，低温 U-α 和 Zr-δ 相形成层状显微组织，在 U—Zr 中的层间距比 U—Pu—Zr 中的更小一些，孔隙的形貌仿效着这种显微组织。在 U—Fs 中，显微组织更呈等轴状，气孔形貌显得更随机。图 1-13 和 1-18 中表示了 U—Zr 和 U—Pu—Zr 燃料中在高温和低温孔隙的例子。当 Zr 的重新分布和相的区域形成发生后，引起低 Zr，Pu-β 和 Pu-ζ 相，它们各自都有非常小的气孔形貌，以及明显的许多金属间化合物特征(Hofman 等，1986)。

• p. 20 •

肿胀和气体释放的恰当描述或模型应当包含不同相存在时的行为，因此需要相当精确的热力学计算以确定燃料元件中的相区。合金中各组元的重新分布模型，以及新相形成的确定，如像 U—Pu—Zr 中 ζ 相也都是不可缺少的。这些需要引起对燃料辐照时确定燃料热导困难的注意，这是任何燃料元件模拟中的一个经典问题。例如，在辐照时由于孔隙的形成、燃料重结构、正化学比的改变、裂变产物的积累以及燃料-包壳间隙热导的改变，都会引起混合氧化物快堆燃料热导的变化。对混合氧化物燃料中这种变化的满意描述已作过很多的努力；金属燃料热导的评价充满着相似的困难。在燃料元件中不同显微组织区

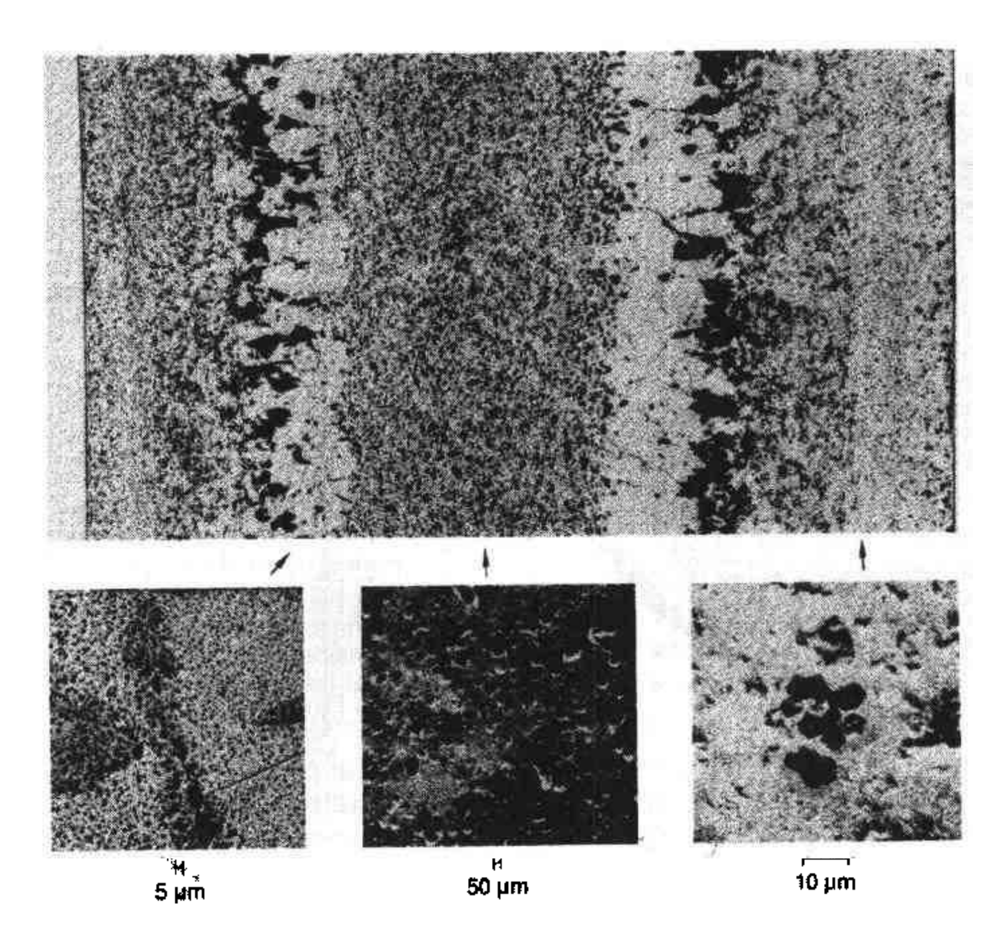


图 1-18 U－19Pu－10Zr 燃料在 3at%燃耗时的重新分布和区域形成；纵截面的光学金相照片和 SEM 区域显微组织的细节(Hofman，1980)

中的孔隙，通过辐照后的观察已作了很好的表征，由于孔隙引起的热导下降能够用已有的模型进行计算(di Novi，1972)。在钠结合的金属燃料中，间隙热导非常高，它在总体热的计算中不起重要的作用。但是，如果钠结合的局部地方被裂变气体所替换，在该局部地区的间隙热导将下降。这种类型的替换似乎可以说明这样的事实，在高 Pu 元件辐照后的金相中通常观察到燃料显微组织的局部不规则现象，呈现出前面已提到过的那种组元迅速重新分布和开裂；没有开裂现象的燃料元件中观察不到这种不规则性。例如，U－10Zr 燃料沿着轴向形成了一个圆锥形的结构区，该区是根据燃料内部的等温线发展而成。

结合的钠在燃料辐照时热行为的过程中起着另一个重要的作用。当燃料发生肿胀，结合的钠从间隙中被转移到燃料上部的气腔中。这种过程本身不会影响燃料的温度。然后，在接近燃料达到它的最大肿胀时，燃料中的大多数气孔会相互连通，裂变气体释放至气腔中，这样使得结合的钠渗入到燃料内部而增加燃料的总体热导。在辐照后的检查中通常可观察到这种钠的渗入。燃料已发生肿胀后燃料元件上部钠的液面实际上总是低于原先加入钠总量应该达到的位置。化学分析辐照过的燃料发现这些“失去”的钠分布在整个燃料芯体内。平均来说，大约 15%－20%的孔隙中充填着“圆木状”的钠，这是辐照时由下列过

程引起的。在早期自由肿胀阶段，由于气孔形成使燃料总的热导不断下降，然后，随着气体释放和钠的充填热导突然增加。这种过程通过测量 U－5Fs 元件径向温度的下降已得到验证，这种元件的燃料中心和包壳外表面都安装有热电偶，在 EBR-Ⅱ(Betten，1985)和 ANL CP-5 反应堆中都作过测量(图 1-19)(Beck 和 Fousek，1969)。这些结果的分析和另外数据(Betten，1985)得到了用于燃料元件模拟的相对燃料热导的关系式。

·p.23·

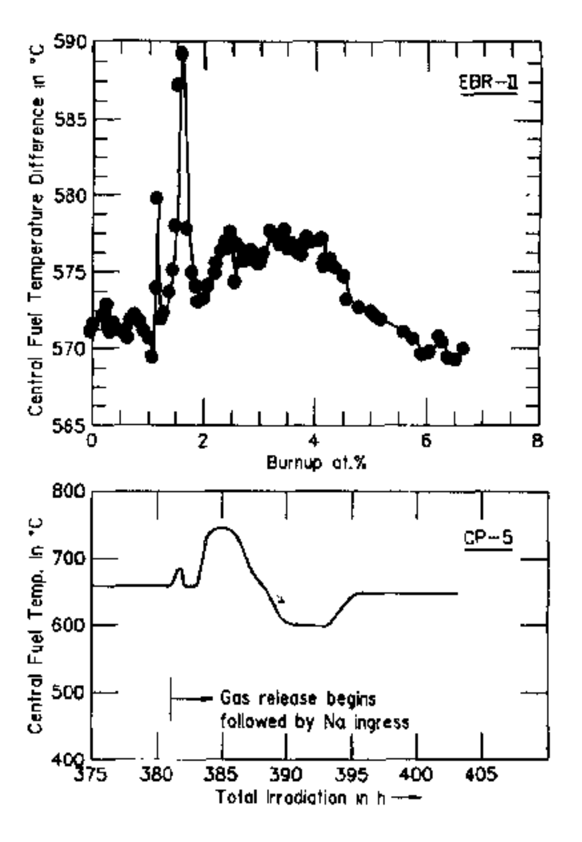


图 1-19 在 EBR-Ⅱ(Betten，1985)和 CP-5 (Beck 和 Fousek，1969)测量了装有测温热偶的 U－5Fs 燃料元件的燃料中心温度，表明气体释放和钠充入已肿胀的燃料中对热导的影响

在高燃耗下进一步的变化主要决定于所用包壳的类型。如像奥氏体不锈钢这种高肿胀包壳允许燃料进一步发生径向肿胀，这为裂变产物的积累提供了附加的空间。以马氏体 HT-9 钢低肿胀包壳时，由于这些裂变产物的积累使孔隙率逐渐减少。

在燃料的热导中有时发生另一种异常，沿着燃料棒的不同地方都可能形成横向的开裂。一个这样的例子显示在图 1-20 中。从径向显微组织区所在位置的变化，似乎在开裂处填入的钠较少，可能是因为局部地区捕集了裂变气体的缘故。

1.2.2 燃料-包壳相互作用

1.2.2.1 燃料-包壳机械相互作用

导致包壳破损的燃料-包壳相互作用可以是机械的也可以是化学的。燃料-包壳机械相互作用(FCMI)是在元件设计时企图限制燃料肿胀产生作用应力引起的，它可以使包壳产生塑性变形。

如在 1.2.1.1 节中讨论过的那样，在金属燃料元件中，主要应力是来自裂变气体在气泡以及(或者)存在的撕裂内的积累。内部裂变气体压力随着燃耗很快升高，在发生裂变时，金属燃料有些塑性。因为早期元件设计时不允许燃料充分自由肿胀，气体气泡的压力直接传递至包壳。其结果是所有早期的设计在中等燃耗时就遭到包壳变形和破裂。然而，如更早的讨论和图 1-10 所示，只要构成大约 75％的有效密度就能使燃料自由肿胀达到大约 30％，这时大部分的孔隙成为相互连通并对燃料外部成为开口孔，释放大部分的裂变气体至元件上部适当大小的气腔中。在开口孔中气体的压力决定于燃料上部气腔的体积和温度。在 CP-5 反应堆中进行了一系列的辐照试验以验证这种想法(Beck，1968)。含

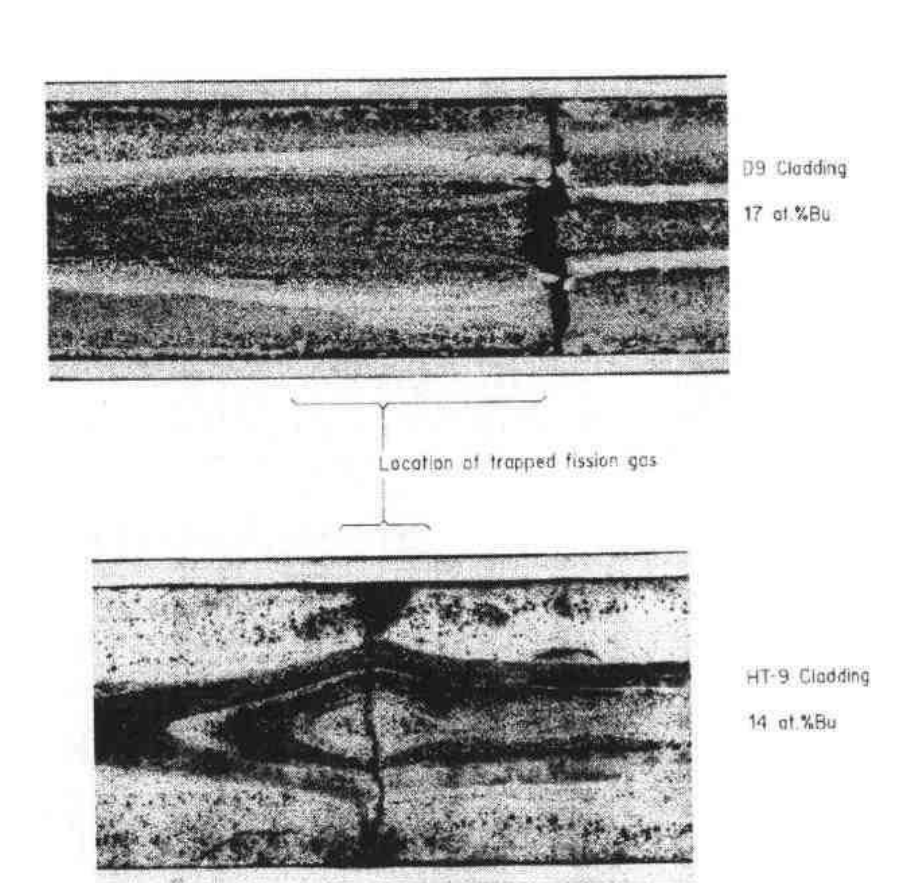


图 1-20 U－19Pu－10Zr 元件在高燃耗下的纵截面，表明由于局部不同的热传导引起的径向区位置的变化(下面：浸蚀后的样品，上面：抛光的样品)

有 U－Pu－Fs，U－Pu－Ti 和 U－Pu－Zr 的元件包括在这组试验中，这些元件以不同的包壳材料，一定范围的有效密度和气腔体积。如果排除燃料-包壳化学相互作用(特别是将进一步讨论的 U－Pu－Fs 燃料)，从这些试验中呈现出一致的结果。75％或更低的有效密度，气腔与燃料体积比为 0.6 或更高一些的情况下，可以获得高燃耗，超过 10at％时包壳也不破损。在这些参数基础上后来用 U－Pu－Zr 元件在 EBR-Ⅱ 中的运行也获得了成功(Murphy 等，1969)。根据这些确定的结果，将 EBR-Ⅱ 驱动燃料元件的设计从 MK-IA 改变成 MK-Ⅱ 型，分别将有效密度从 86％改成 75％，气腔与燃料的体积比由 0.15 改成 0.8。这两种设计的元件都是由 304 型不锈钢包壳和 U－5Fs 燃料构成，它们包壳变形的差别如图 1-21 所示。

• p. 24 •

在高有效密度[1)]小气腔的 MK-IA 设计中，包壳的应变主要是由于 FCMI 引起的蠕变，而 MK-Ⅱ 元件的包壳应变主要是由辐照引起的包壳肿胀。MK-Ⅱ 元件的蠕变只是单独由气腔内压力引起的应力所致，这确证了经过恰当设计的金属燃料元件，实际上不存在 FCMI，包壳的应力决定于连通孔隙中裂变气体的压力。

由于存在开口(连通的)裂变气体孔隙，这似乎是降低了 FCMI 的关键因素，这就提出

1)原文误为低有效密度。——译者注

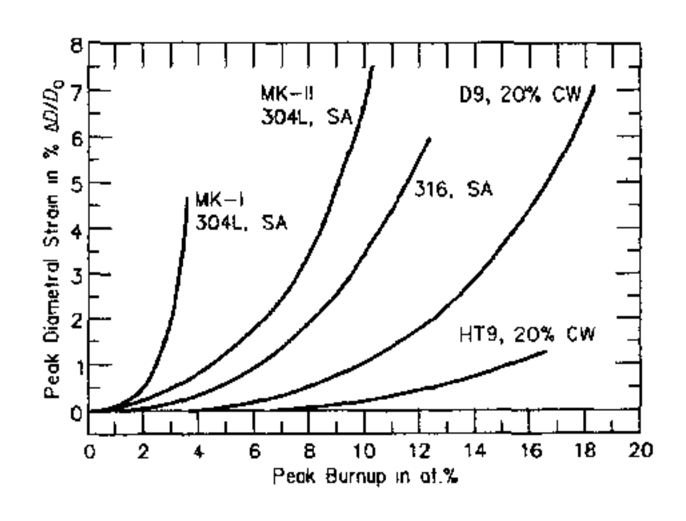


图 1-21　金属燃料元件包壳变形(肿胀和蠕变)的逐步改进(EBR-Ⅱ辐照)

了一个问题，在高燃耗下，这些孔隙中可能积累的低密度固体裂变产物会有什么影响。下面的讨论给出了由于非气体裂变产物积累引起净体积变化的近似计算。

• p. 25 •

表 1-1 给出了主要裂变产物的总裂变产额。要精确分析铀和钚嬗变成固体裂变产物后引起的克分子体积变化，需要测定它们在不同冶金相中的化学状态，考虑到合金的复杂性，这是一件困难的事。然而，只要将这些裂变产物加以区分并作以下一些假设，对主要裂变产物的近似值是能够办到的：(1)Zr，Nb 和 Mo 都溶在燃料相中；(2)碱元素在一定程度范围内溶解在结合剂的钠中；(3)贵金属以化合物形式析出；(4)稀土以分离的化合物或合金析出；(5)大部分碱土金属分别析出。高燃耗燃料元件辐照后的检查结果，大部分都支持了这种分类和这些假设。将这些裂变产物进行分类的另外理由是它们在燃料中不同的迁移行为；这种分组法使得评价这种迁移对不同径向的相区性能成为可能。不可溶的裂变产物存在，预示了体积膨胀与燃耗之间函数关系的结果。然而，当 U 和 Pu 裂变而从晶格中消失时会引起体积减少，这部分地抵消了由于裂变产物引起的体积膨胀。另外，假设 Zr、Nb 和 Mo 都溶解在基体中，反过来这又补偿了因为 U 和 Pu 发生裂变消失所引起的体积减小。这样，非气体的裂变产物通过三种途径影响体积的变化：

表 1-1　由于不可溶的主要裂变产物引起的体积变化

元素分组	裂变产物 每 100 裂变	状态	平均摩尔体积 ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	体积变化百分数 每百分之一燃耗[a]
碱 (Cs, Rb)	22.2	液态，70% Na 结合	70	0.108
碱土 (Sr, Ba)	14.7	固态，液态，沉淀出和 20%在 Na 中	20	0.146
稀土+Pd(Ce, Nd, 等)	51.4	固态，沉淀	20	0.792
(Tc, Ru, Rh, Ag)	23.3	固态，沉淀	9	0.162
不溶裂变产物的总量				1.18

[a]对摩尔体积为 $12.9cm^3 \cdot mol^{-1}$的 U−19Pu−10Zr。

• p. 26 •

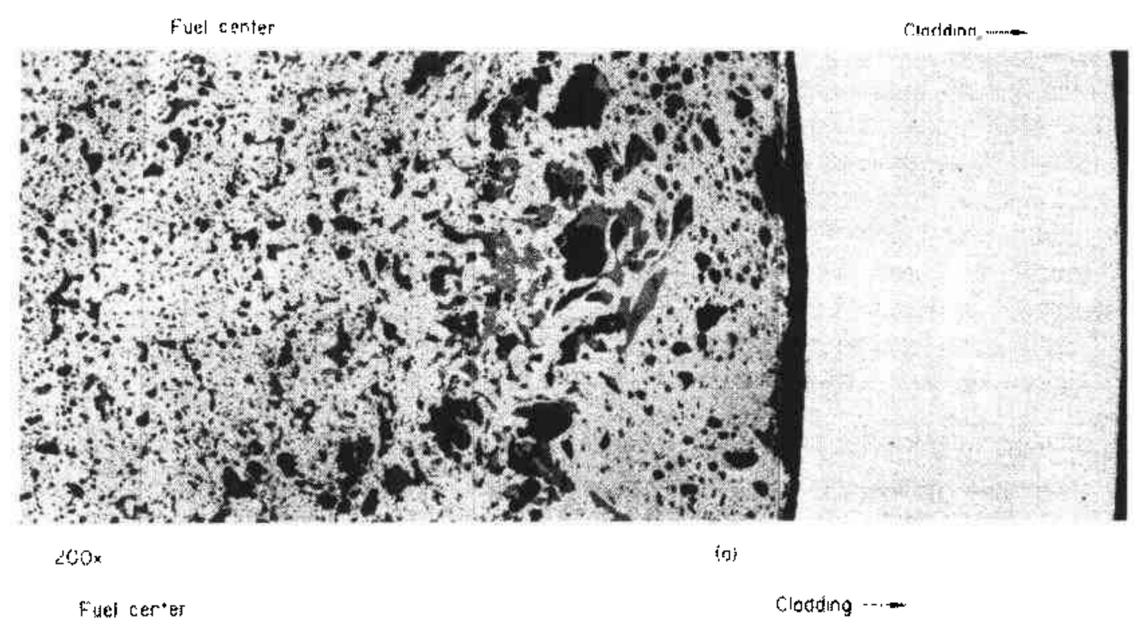
(1) 由于不可溶的裂变产物使体积增加；

(2) 由于U和Pu发生裂变使体积减小；

(3) 由于溶在燃料基体中Zr，Mo和Nb的增加而使体积增加。

后两种作用的结果可作如下估计：在10at%U－Pu的燃耗时，U－19Pu－10Zr(wt%)平均燃料基体成分从77(U－Pu)23(Zr)at.%改变到71(U－Pu)29(Zr－Nb－Mo)，与之相关的体积变化是每百分之一燃耗为－0.2%。

如图1-22所示，在燃耗为17at%的U－19Pu－Zr燃料样品中，稀土被捕集在两种不同的地方，主要在靠近燃料周边的大孔洞和燃料与包壳的间隙处。实际上这些元素沿着温



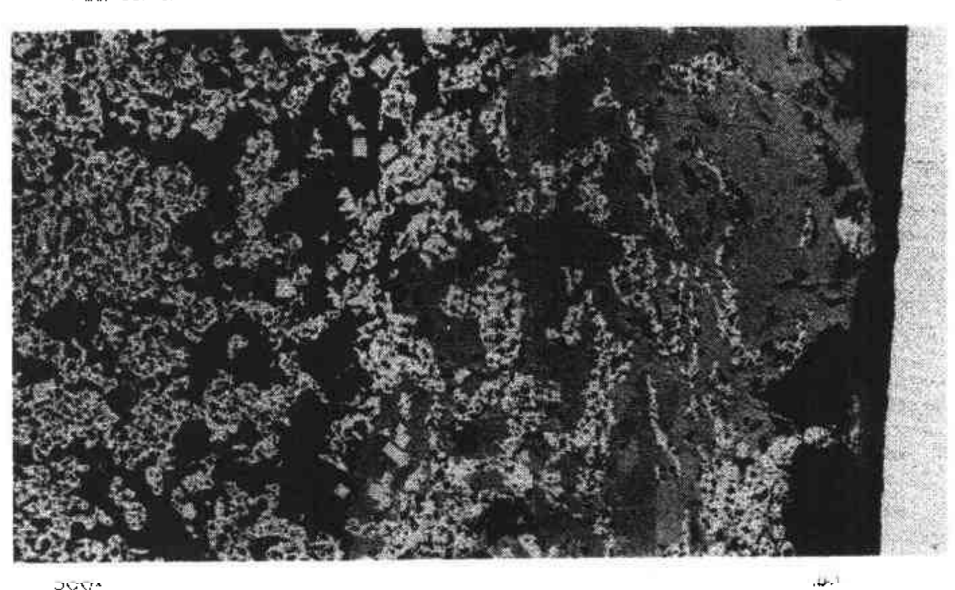


图1-22 (a) 中等燃耗时U－19Pu－10Zr的一条径向截面，表明裂变产物镧系化合物已迁移至靠近包壳的孔洞中，(b)高燃耗时的一条类似截面，可以看出两种不同镧系合金的大量沉积和块状贵金属的析出

度梯度向低温方向迁移。在这两处中的一处中，含有 Pd 的大部分，但其它贵金属集中在遍布整个燃料的块状沉淀相中。没有发现分离的 Mo，Zr 和 Nb 的相，因此，它们更像是溶解在不同的燃料相中。化学分析结合剂的钠后表明，大部分的碱元素和某些碱土元素只是简单地叠加在结合剂钠的体积中。由于这些裂变产物引起的燃料体积变化也列出在表 1-1 中。不可溶裂变产物的总体积大约相当于每百分之一燃耗使燃料体积增加 1.2%。

另外，在辐照的任何阶段中，即使是一小部分的 Xe 和 Kr 也无法进入一般的孔隙中，它们留在燃料基体中。这些气体以溶解状态和非常小的固体、液体或高压气体状态析出。此外，这部分滞留的气体在不同的燃料相中可能是很不一样的，但还没有得到很好的说明。然而，包括了湿法化学分析高燃耗燃料的辐照后数据表明，气体的体积占整个燃料元件平均值的 10%是合理的估计。这种以溶解和液态-固态或者以非理想致密气体的份额，在每百分之一燃耗时引起燃料体积增加～0.2%。这样带来的总体积增加对每百分之一燃耗大约为(－0.2＋1.2＋0.2)＝1.2%。

假设包壳不发生变形，由于这种体积的增加会引起有效密度的改变，由最初的 75%分别变为 10at%燃耗的 81%和 20at%燃耗的 90%。在这样高的燃耗范围内，最初的开口孔会很快封闭，燃料中的裂变气体压力将很快增加，这是因为生成的气体很少会排放到气腔中的缘故。事实上这可能意味着会发生显著燃料-包壳机械相互作用(FCMI)的开始。然而，以 75%有效密度的燃料作辐照时，直到 18at.%的燃耗也没有观察到 FCMI。

·p.27·

这就很容易地解释了像 316 型和 D9 这类奥氏体不锈钢包壳(如图 1-21 所示)，在高燃耗时这类钢的包壳变形如此之大，它可补偿任何固体燃料的体积增加。316 型和 D9 包壳的变形主要是由于肿胀，任何辐照引起的蠕变都能够单独用气腔的压力来解释；因此，没有 FCMI 的迹象(见本卷第 6 章)。

·p.28·

因为希望能降低高燃耗(或者高注量)时包壳的变形，目前选择无肿胀的马氏体不锈钢作为 LMR 燃料元件的包壳材料。图 1-21 中也给出了这种材料的包壳在 16at%燃耗时大约只有 1%的变形，这时燃料的有效密度将会从 75%变化到大约 85%。即使用无肿胀的材料，在这种燃耗下很显然几乎不发生 FCMI，在计算的精确度以内，包壳的蠕变变形能够只用气腔压力来解释。为了估计能发生明显 FCMI 时的有效密度数值，初始有效密度为 85%的 HT-9 包壳的燃料元件与有效密度为 75%的一起进行辐照(Tsai，1991)。包壳应变的比较给出在图 1-23 中。初始有效密度为 85%的燃料元件，在 12at%燃耗以前包壳应变速率已经增加，这时固体裂变产物使燃料有效密度从 85%增加到大约 95%。从这些数据看出，即使是初始有效密度为 85%，在这个范围内 FCMI 变得很明显，即使是气体释放量显著减少(如图 1-23 所示)，开口孔隙也发展到某种程度。只有当固体裂变产物使燃料的有效密度增加到远高于 85%时，FCMI 才成为十分明显。可以得到这样的结论：只要初始的燃料有效密度保持在 75%，即使是使用无肿胀的燃料包壳，也能避免高燃耗时发生明显的 FCMI。在这个讨论中，假设了燃料的孔隙率是均匀地受到裂变产物累积的影响。很显然，根据观察到的孔隙图像和裂变产物在燃料中的位置，这对一个恰当的 FCMI 评价可能是太简单化了。

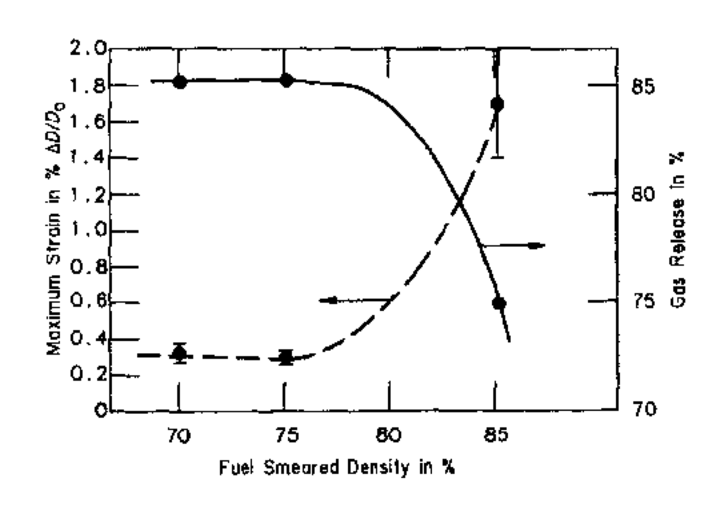


图 1-23　不同初始有效密度以 HT-9 包壳的 U－19Pu－10Zr 燃料在 12.5at%燃耗时峰值包壳直径增加和气体释放的比较(Tsai,1991)

1.2.2.2　燃料-包壳化学相互作用

在纯金属的燃料元件中,燃料-包壳化学相互作用(FCCI)本质上是一个复杂的多组元相互扩散的问题。因为包含了许多合金组元,要阐明燃料-包壳的相互扩散是极其困难的。以不锈钢作包壳时,即使是像 U－Fs 和 U－Zr 这类最简单的燃料合金,至少有五种主要的组分参与扩散过程。另外,如像 C,N,O 和一些裂变产物(尤其是在较高的燃耗时)这些少量的合金组成似乎会起很重要的作用。这种燃料和包壳组成相互扩散的潜在问题,本质上有两个方面:使包壳的力学性能减弱,以及在燃料中形成熔点较低的成分。为了在辐照试验前,能确定这两种有害影响对某些特定燃料元件的严重性,通常在实验室里进行扩散偶试验。

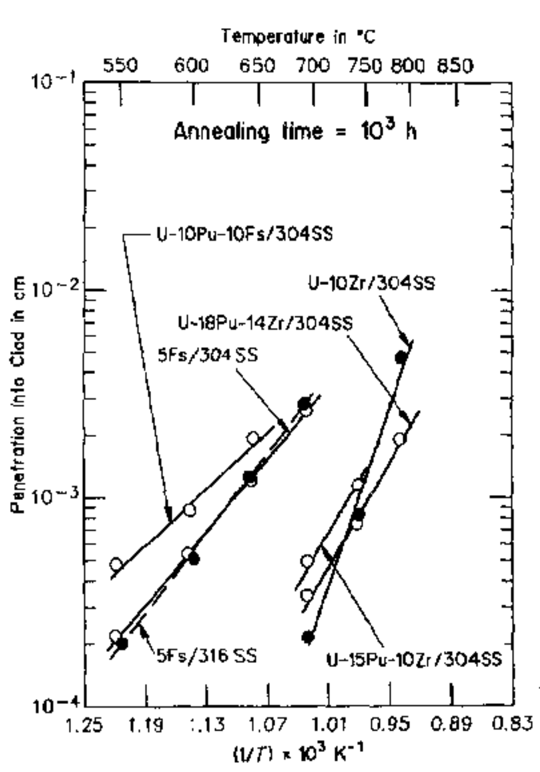


图 1-24　不同燃料-包壳扩散偶在包壳中相互反应层的深度(Zegler 和 Walters,1967)

· p. 29 ·

在 60 年代,ANL 用这种扩散法进行了大量的燃料-包壳不同组合的试验。结论是 300 系列的不锈钢包壳受到 U－Fs 燃料的侵蚀程度能够被接受,然而,添加 Pu 后增加了侵蚀速率,更重要的是在扩散区内使熔点降低,并观察到熔化现象。如图 1-24 和表 1-2(Zegler 和 Walter,1967)所表明的那样,在燃料合金中通过至少加入 10wt%Zr 可以明显改善扩散速率和限制熔点降低。Ti 也被考虑过作为燃料合金的添加元素,但证明

没有效果。这个发现是现在 IFR 燃料选用 10wt%Zr 合金的基础。

表 1-2　从扩散偶在该温度下保持 300—700h 数据中得到的熔化温度

燃　料(1967)	T_m(℃)			
	304	316	HT-9	D9
U－8Pu－10Zr	＞760	790	740	＜750
U－19Pu－10Zr	＞780	790	＞780	＞730
U－26Pu－10Zr	—	＜775	650	650
U－15Pu－11Zr	＞800	＞800	＞800	＞800

以 U－18Pu－14Zr 作燃料时对奥氏体包壳的侵蚀程度变化很大.例如 310 型在 750℃,5000h 后的侵蚀深度为 30—44μm(与 304 型相似),而 309 型的小于 8μm。然而,在 800℃经 5000h,这种组合没有一个发生了熔化(Zegler,1967)。认为包壳侵蚀程度的变化是由于形成了一薄层由氧稳定的 Zr,它在原来燃料-包壳的界面上形成。这一层作为扩散的阻挡层,它们的形成范围及程度决定于不锈钢中氧的活度,这又随着不锈钢类型 的变化而改变。由于目前使用铁素体-马氏体不锈钢作包壳,提及以前用铁素体型 440 不锈钢得到的有限试验数据是有意义的。用 U－10Pu－14Zr 和铁素体钢所作的扩散试验,表明在 750℃仅经过 5 天就形成了熔化相。与奥氏体钢比较,这种很差的性质使得 60 年代没有进一步考虑铁素体钢的问题。

· p. 30 ·

这些结果以及早期 Kittel(1949)用铀的扩散试验数据(见图 1-25)都使得研究者得出这样的结论:Ni 在燃料-包壳相互扩散中起了很重要的作用。这些发现和结论是与新发展的用于 IFR 燃料元件的低肿胀包壳材料相关的。

奥氏体包壳 D-9 中含有 Ti,它与钢中的间隙元素会形成非常稳定的化合物,使得这些元素不可能像可能形成 Zr 化合物的扩散阻挡层。另一方面,马氏体钢中(HT-9)含有非常少的 Ni,其性能可能就像前面提过的 440 型不锈钢一样。

为了具体确定熔化相形成的特性,用目前 IFR 燃料-包壳的不同组合进行了扩散试验。300 系列的不锈钢包括在内,还有 1967 年制造已归档的燃料元件的燃料样品,以便与从前的实验进行比较。这些试验的结果总结在表 1-2 中的下部。它们和 60 年代的数据是"一致的":对于不同的燃料/包壳类型,两组数据都存在相当的分散度,但结果分布在相同的范围内。

· p. 31 ·

这类试验的结果给出了许多迹象,如影响含有 20at%－30at%间隙元素(O,N,C)锆表面层的形成,这种表面层在 60 年代的研究中已发现(认为氧起了主要作用)。最近的工作(Hofman 等,1986)发现在锆层界面中最富集的间隙元素是氮。而且,看来是包壳合金中的氮含量越高,那里形成的 Zr 层也越厚。因此,推测 316 与燃料间的相容性得到提高是由于含有 600ppm[1]N,而 HT9 和 D9 合金中含 N 只有 40－50ppm,它们与燃料间的相容性也不如 316。与 316 和 D9 奥氏体合金相比,增加 HT9 中的碳含量也不能明显提高它的

1) 1ppm＝1×10^{-6},下同。——译者注

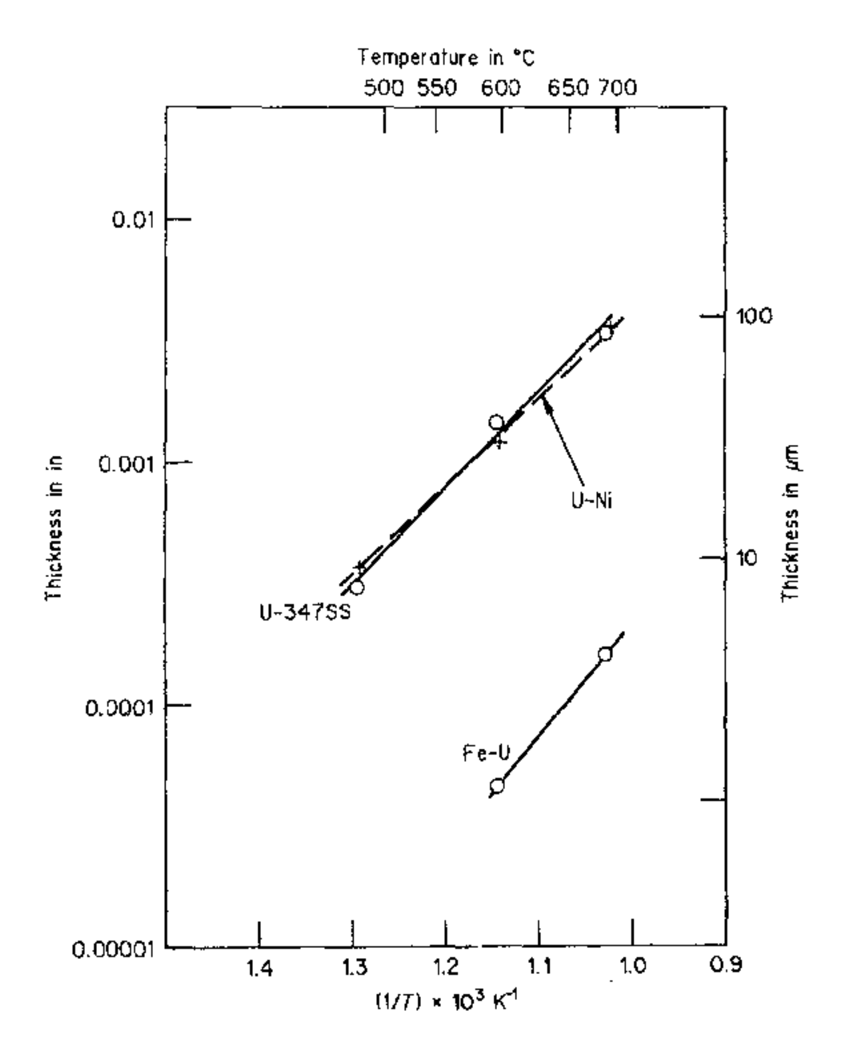


图 1-25　扩散偶经 6 天退火后相互扩散层的厚度(Kittel,1949)

相容性,或许这是因为碳化物在 $T>700$ C仍是稳定的。

氮影响相互扩散的另一个迹象是:在最高试验温度达到 810 C时,包含 1967 年归档燃料在内的一些扩散偶中没有一个显示出熔化的迹象,在燃料和包壳的界面上形成了相当厚的 Zr 层。在试验中所用的不同燃料合金含碳和氧都相似,而 1967 年这批燃料中含氮是～500ppm,目前 IFR 燃料合金中是～20ppm。

研究结果表明,在热处理气氛中存在少量的氮可以引起燃料样品表面形成一层富 Zr 层。这一层在后来的扩散偶试验中就可以提高相容性,成为互扩散的有效阻挡层。这种层的形成受到试验技术和样品制备等的影响,这种关系可以用来解释扩散偶数据的分散性。

• p. 32 •

不同扩散偶的金相检查得出了以下一些普遍性的结果(Hofman 等,1986):含有大约 20at. %N 的 Zr 层在所有燃料-包壳组合的界面上首先形成,如图 1-26 所示。在 316 型不锈钢的情况下,这一层比较厚并且明显地容易形成,这时 316 中溶解氮的浓度相当高。然后,主要是 Fe 和 Ni(奥氏体钢中)扩散到 Zr 层中,并形成两种可区分的相,其中也含有一定的 U 和 Pu,表明这些元素可以扩散通过 Zr 的化合物(见图 1-24)。最后,U 和 Pu 的进一步扩散导致了在 Zr 化合物层的包壳侧形成相当于 U_6Fe 和 UFe_2 的燃料-包壳组成相。

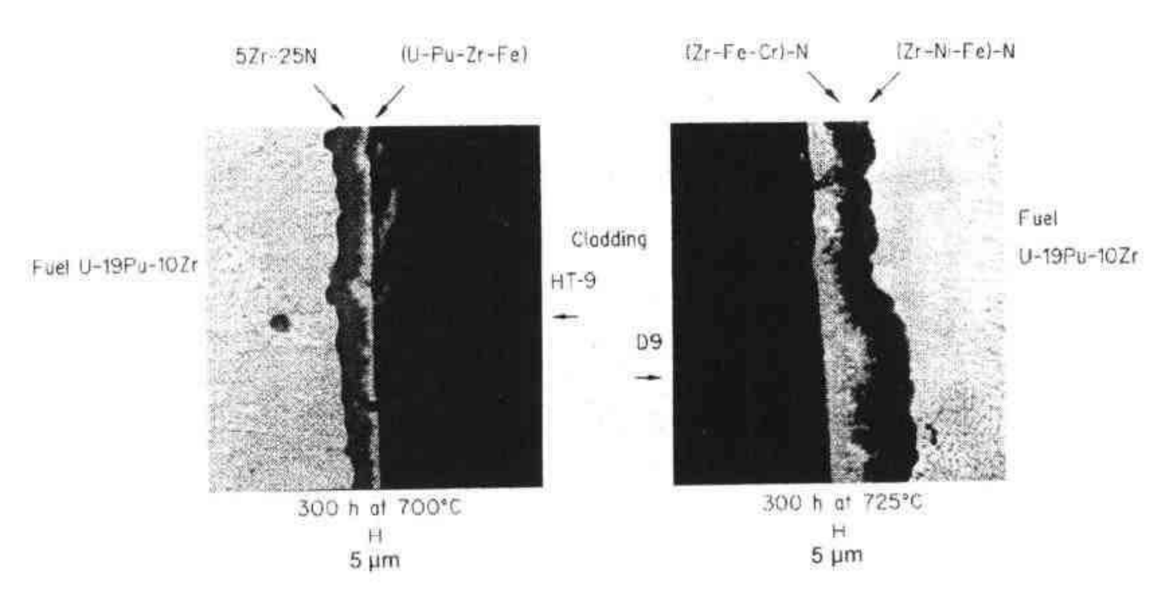


图 1-26 在燃料-包壳扩散偶的界面上形成的几种相层

在奥氏体钢的情况下，UFe_2 型相形成一种"手指"状的前沿，当两种扩散物质（在有 Ni 和 U 存在的情况下）以比较快的速度互换时，这种组织在多种组元的扩散中常常可观察到（Van Loo 等，1984）。类似于 U_6Fe 这种相直接在"手指"的后面形成（见图 1-27）。

在 316 型和 D9 不锈钢中形成的相互扩散区基本上是相同的，但是由于最初形成的 Zr－N 层不同，相互扩散层的形成速率在 316 中更缓慢。在基本上无 Ni 的 HT-9 铁素体钢中，U_6Fe 和 UFe_2 这类相形成单一区，设有手指状的组织，如图 1-27 所示[1)]。在这两相间存在着一种共晶成分，它的熔化温度决定于 Pu，Ni 和 Zr 在这些相中的浓度，也决定于 U 和 Fe 的浓度。然而，从表 1-2 中 D9 和 HT-9 的数据来判断，这个温度似乎是靠近 U－Fe 共晶温度，大约为 720℃。推测 316 型不锈钢如产生相似的熔化温度，则需要更长的试验时间，也就是让更多的 U 扩散穿过 Zr 层。事实上在 316 或 304L 型的情况下，熔化发生在靠近 800 C，并且似乎是在扩散偶的燃料侧开始。在这温度时，Fe 和 Ni 扩散进入燃料中，而不是 U 进入钢中，这样导致了共晶形成。在 Fe－U－Pu－Zr 系统中，共晶温度随 Pu 浓度增加而显著下降，这可以解释 26wt%Pu 燃料组成的扩散偶中熔化温度较低的原因。在这种情况下，熔化也在扩散偶的燃料侧开始。

• p. 34 •

用扩散偶得到的结果指出了在反应堆中燃料-包壳发生化学相互作用时会产生什么问题。然而，辐照后的检查以及用辐照后的燃料和包壳进行退火试验，得出了真实燃料元件中 FCCI 明显不同的行为。在扩散偶试验的讨论中，强调的是液态相的形成，但燃料元件除了在可能的瞬态事故以外，设计的运行温度是在熔点以下。在正常运行时，FCCI 的特征是固态下的相互扩散。如早期所建议的那样，Ni 在 FCCI 中似乎起了很重要的作用。由 Ni 的优先扩散进入燃料中，在所有奥氏体钢-燃料的组合中，包壳中都形成了铁素体层。Ni（同样也有一些 Fe）扩散进入燃料的深度几倍于包壳中 Ni 贫化层的厚度。另一方面，铁素体层中几乎没有燃料。以 304L 为包壳的 U－5Fs 元件在高燃耗时的相互扩散区（Hof-

1）原文误为图 1-25。——译者注

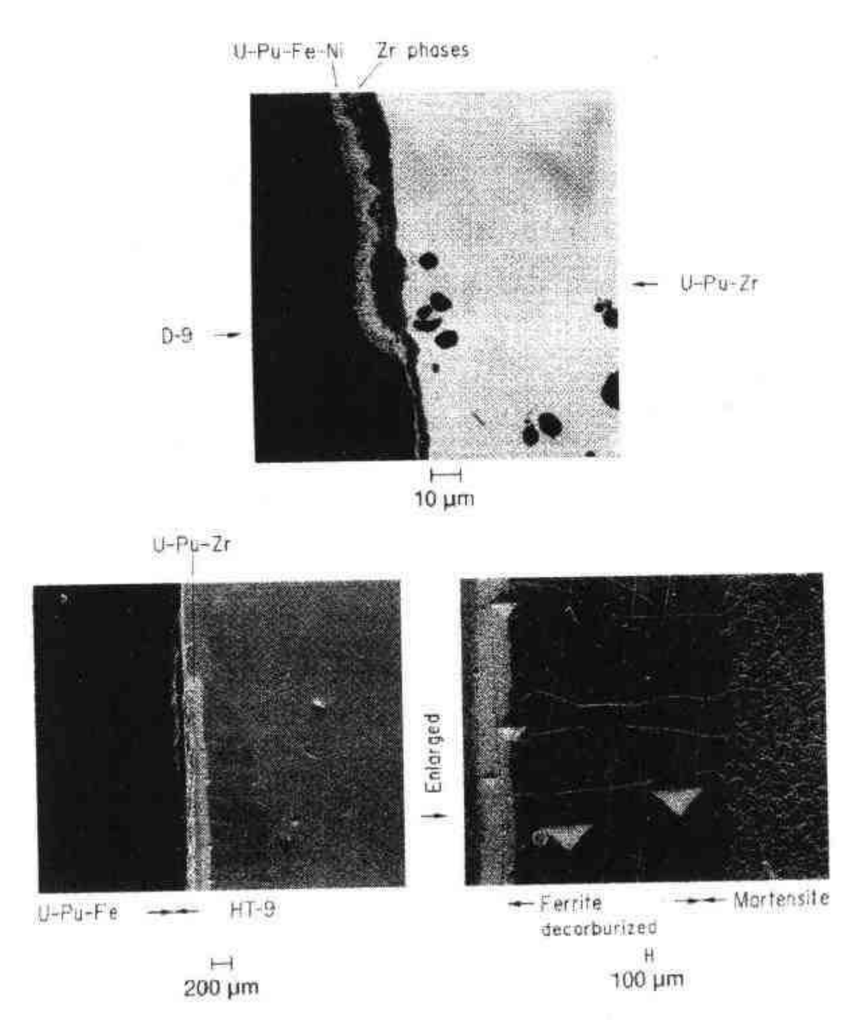


图 1-27　在 D9 钢(上面)和 HT-9(下面)与 U－19Pu－10Zr 燃料间经 705℃300h 加热后形成的扩散反应层(在 HT-9 中可见到脱碳层)

man,1980),与 Zegler 和 Walters(1967)用相同燃料-包壳组合所进行扩散试验的结果非常相似。辐照后观察中选出的一些结果列于表 1-3 中,给出了不同燃料-包壳组合中的一些有意义的不同之处。例如,在 U－5Fs(Hofman 等,1976)和 U -Pu－Zr(Murphy 等,1969)的组合中,316 型不锈钢中的 Ni 贫化区都是比 304 型的窄,而 Zagler 和 Walter 在他们的扩散研究中并未发现这两种钢的不同。而且,在这两种钢中辐照加速 Ni 的扩散差别不能解释这种行为的差异。以奥氏体钢为包壳的 U－Pu－Zr 元件在 5at%燃耗时,在包壳的贫 Ni 区中,稀土裂变产物的浓度高达百分几(见图 1-28 和表 1-3),而在高燃耗的 D9 包壳元件中可达到 20wt%,如图 1-29 所示(贫 Ni 区也反映在硬度的差别上),因此要考虑稀土裂变产物对 Ni 扩散的影响。在含 Pu 的燃料中,镧系稀土裂变产物很容易迁移到包壳中,如图 1-29 所示[1), 但在 U－Zr 中并不容易,这可用来解释 D9 为包壳的这两种燃料中层宽很大不同的原因。但是在 U－5Fs 燃料中的贫 Ni 层中并未找到稀土元素,此外,316 型和 304L 中贫 Ni 层的不同与 U－15Pu－9Zr 燃料的量级相同。

---

1) 原文误为图 1-21。——译者注

表 1-3　不同燃料-包壳组合中的 Ni 贫化区(铁素体)比较

燃料	包壳	Ni 贫化区[a]，(μm)	燃耗 (at%)	寿命开始时的温度℃	Ce－Nd (at%)	DPH
U－5Fs	304L	50(10)[b]	10	560	～0	230
	316	10(10)[b]	10	560	～0	nm[c]
U－15Pu－9Zr	304L	140	5	650	few	280
	316	30	5	650	few	280
U－9Pu－10Zr	D9	100	17	580	～20	1050
	316	70	13	580	nm[c]	1000
U－10Zr	D9	20	17	580	nm[c]	nm[c]
U－10Zr	HT-9[a]	100	5	650	3	200
U－19Pu－10Zr	HT-9	45	12	600		350

[a] HT-9 的脱碳区；[b]从 Zegler 和 Walters 扩散偶的外推；[c]未测量。

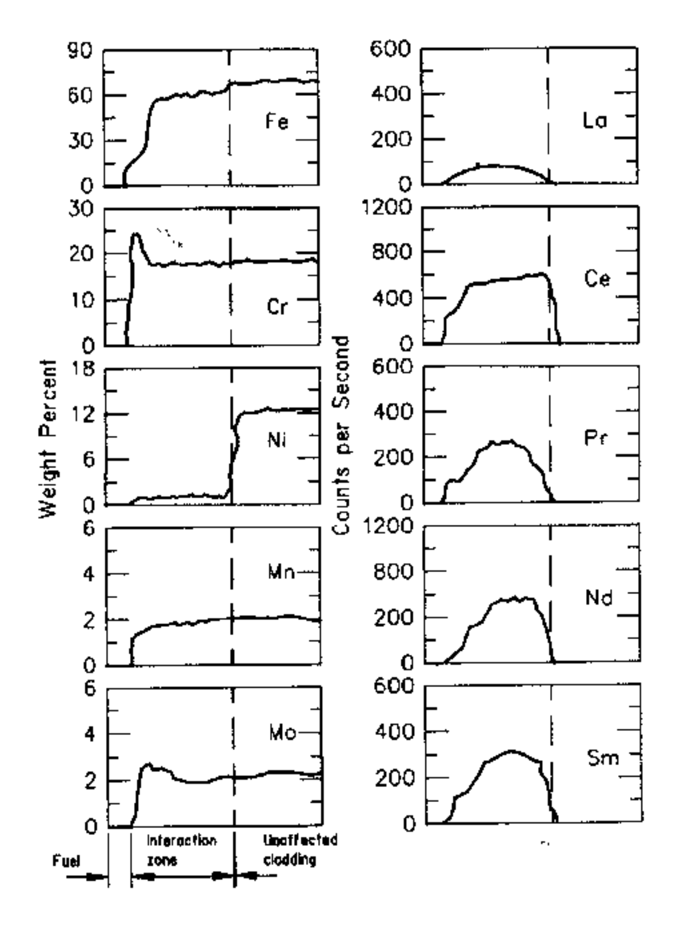


图 1-28　以 316 型包壳的 U－Pu－Zr 元件，包壳温度为 640℃时经～5at%燃耗后，在燃料包壳界面的相互作用区用电子探针扫描的结果，表明 Ni 的贫化和镧系元素的渗透

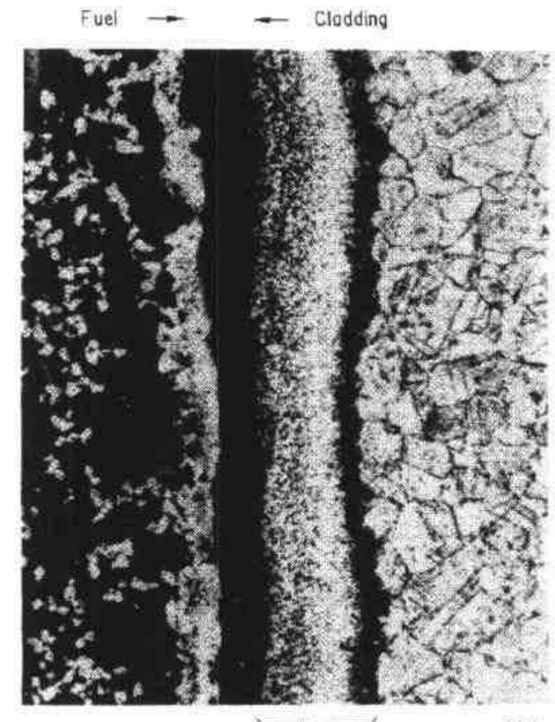


图 1-29　浸蚀后截面的显微组织，表明在堆内～500℃经～12at%燃耗后，U－Pu－Zr 燃料和 D9 包壳间的相互扩散

除了前面已提过的建议之外，目前还没有对这种行为作出满意的解释。前面提过的建议认为：不同的燃料-包壳组合，在燃料-包壳界面上最初形成的富 Zr 层十分不同，在辐照时产生足够的影响以改变 Ni 从包壳中向燃料中的扩散。

• p. 35 •

奥氏体和马氏体钢的 FCCI 既有相似又有不同。Ni 的贫化似乎控制了奥氏体 D9 的 FCCI，但由于 HT-9 中只含有很少的 Ni，所以这对 HT-9 无作用。然而，由于 Ni 的贫化在 D9 中形成的铁素体层基本上与 HT-9 中原先的马氏体因脱碳面形成的铁素体层相似，这样的一个例子表明在图 1-30 中。这种脱碳层和铁素体的形成也发生在图 1-27 给出的扩散偶中。然而，奥氏体和马氏体钢之间的 FCCI[1]不同点比已叙述的相似点更明显。首先，在可比的温度范围内，HT-9 由于脱碳形成铁素体的速率比 D9 中由于贫 Ni 引起的缓慢。面且，对这两种钢来说，稀土元素向铁素体层中的扩散十分不同。在 HT-9 中大部分的稀土是沿晶界扩散，只有一部分是沿着均匀的前沿扩散，而在 D9 中是均匀的扩散，这也显示在图 1-30 中。

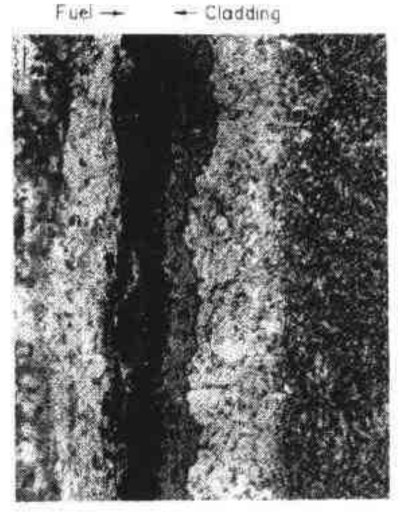
虽然我们现在对 FCCI 还不完全了解，但已有的数据似乎可以使我们得出以下的综合性意见。在燃料-包壳界面上镧系元素还没有积累到相当量之前，FCCI 决定于特定的燃料-包壳组合：也就是奥氏体包壳中 Ni 贫化的不同程度，以及马氏体包壳中脱碳的程度，这两者都具有固态扩散型的时间和温度依赖关系。镧系元素最终控制着 FCCI，但它们在包壳内表面的存在不仅决定于燃耗，而且强烈地取决于它们沿燃料径向的迁移。虽然在所有燃料合金中，镧系元素沿径向的迁移随温度升高而增加，但在 U－Pu－Zr 中最快，其次是 U－Zr，最后是 U－5Fs。

在扩散偶中原位形成 Zr—N 层，以及 316 型不锈钢中发现减少了 Ni 的贫化，这些都表明了改进 FCCI 的可能性。然而，由于奥氏体包壳肿胀的问题就使得它不可能用于高燃耗的元件包壳，它的 FCCI 主要是纯理论的意义。高燃耗的运行需要 HT-9 这类低肿胀的包壳材料，所以在这种钢中得到满意的 FCCI 更为重要。

• p. 36 •

尽管在正常的燃料元件运行条件下，FCCI 引起的熔化不会发生，然而堆外扩散试验表明，在瞬态条件下如果包壳温度达到 700－800℃范围时，需要考虑到液态相的形成。在

1) 原文误为 FCMI——译者注。



Fuel → ← Cladding

Pr, X-Ray Image, SEM

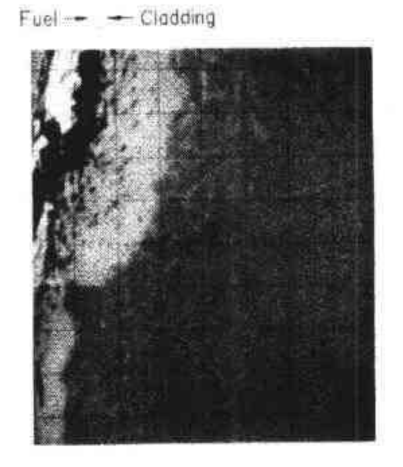


图 1-30　堆内～620℃经 6at%燃耗后，U－10Zr 燃料和 HT-9 包壳间的相互扩散

这些考虑到的瞬态情况中，事故时达到这个范围内的最高温度仅持续数分钟，而像失去冷却剂并同时发生余热排除系统失效这类温度较低的事故可延续数小时。为了更好的描述包壳和燃料在高温时液态相的形成，从不同辐照后的燃料元件中截取样品，在热室设备中加热至不同温度和保持不同时间(Tsai 等，1990)。这组工作表明在低于～725℃和保持 7h 后都没有液相形成的迹象，总的来说与前面讨论过的扩散试验结果符合，并获得了一大批在较高温度下的动力学数据(Tsai 等，1991)。图 1-31 是测量数种燃料-包壳组合在 800℃不同时间试验结果的包络线。试验数据范围的宽化是由于一系列不同的燃料-包壳组合试验所引起，也就是 0%－26%Pu，316 型，D9 和 HT-9 钢，还有试验样品的不同燃耗水平和不同的辐照条件。进一步的试验仍在进行中。

· p. 37 ·

一般来说，渗透深度与时间之间是抛物线关系，其指数小于 1。HT-9 和 D9 的侵蚀速率相似，但对所有的燃料成分来说，316 型的一般要慢一些。有意义的是在这些迄今辐照

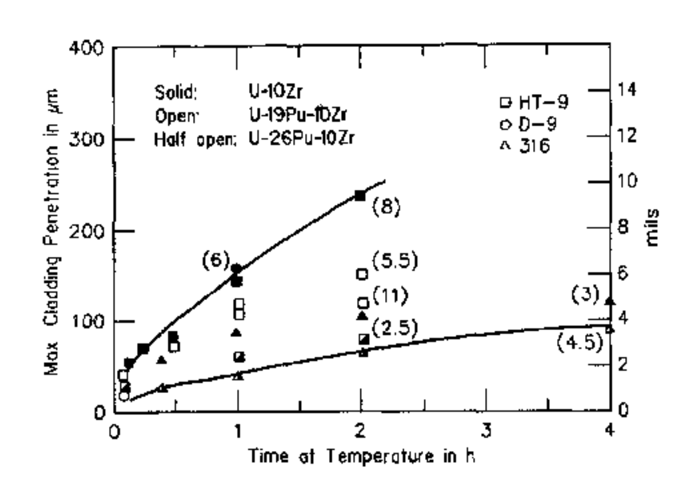


图 1-31 辐照后样品在 800℃加热试验时,燃料-包壳渗透深度随加热时间变化的包络线(试验样品的燃耗标出在括号中)(Tsai,1991)

后样品的加热试验所包含的参数范围内,0%Pu 燃料显示出最高的侵蚀速率,而 26%Pu 的燃料最低,这与扩散偶试验所观察到的趋势相反。这些辐照后样品的金相检查表明,这种情况下的 FCCI,除了在高燃耗的燃料样品中稀土裂变产物会产生显著的影响外,与未辐照扩散偶试验所观察到的相似。这种试验计划没有进一步开展以得到满意的基础模型。同时,从这些初步试验结果推导的包壳渗透深度与温度和时间的关系式已用于评价金属燃料元件在瞬态时的行为。

1.2.3 瞬态试验

在 1984 到 1987 年之间,在瞬态反应堆试验装置(TREAT)(Bauer,1990)上进行了一系列的试验。这些试验的目的是研究包壳破损的阈值,以及在模拟瞬态超功率(TOP)事件时其它与安全相关的燃料行为。

这些试验中需要着重说明的数据如下:

(1)确定破损的裕度和辨别根本的机理;

(2)评价破损前轴向膨胀作为一种可能有效的破损前反应性降低的机理;

(3)初步评价破损后的事件,也就是损坏后的燃料和冷却剂的行为。

为了 IFR 试验,用预先辐照过的燃料作了试验。在这个系列中,每一根试验的燃料棒,在模拟 TOP 事件中都受到相似的超功率情况:冷却剂的全流量和指数功率提升超过 8 秒。

• p. 38 •

发展并确认了预破损膨胀和包壳破坏的简单模型。尽管所有试验过的燃料类型中与安全相关的燃料行为是相似的,但裂变气体的滞留和熔点是观察到差别的原因。在辐照过燃料中的破损前轴向膨胀总是使反应性下降,并且显著超过热膨胀的作用。在 U-Fs 燃料低燃耗时测量到大的膨胀量,但在 IFR 型燃料中没有测得。在中等到高燃耗范围内,所有试验过的燃料典型的膨胀量是 2%—4%。在熔化燃料中捕集的裂变气体的膨胀为轴向

膨胀模型提供了根据，而溶解气体量的不同是各种燃料类型间测量到膨胀量差别的原因。在很宽的燃耗范围内和试验过的多种燃料类型中，以 8 秒超功率时的包壳破损阈值是正常功率时的大约 4 倍。从迄今得到的数据库来看，成功的包壳破损模型应包括低温熔化相在包壳中的渗透和过压这两方面的影响。因为熔化相对包壳快速的渗透也需要广泛的燃料熔化，所以像 U－10Zr 这类熔点高的燃料可能会对包壳破损起到稍微推迟的作用。

以现有包壳破损模型研究表明，在采用的燃料燃耗和加热速率范围内，燃料棒在（或者接近）共晶快速渗透的起始点发生破损。然而，不同模拟的争论和问题起因于在较低的温度时的包壳破损速率较慢；要把模型的有效性扩展到这些区域，需要对较高燃耗的燃料进行试验，并且试验的燃料要在较低的温度作较长时间的加热。

在所有试验过的各种燃料类型中，破损后的毁坏包括了破损燃料棒中熔化的燃料从燃料棒上部局部的小破口中缓慢排出。如果大量的裂变气体溶解在那些燃料中，保留在破损燃料棒中的固体燃料发生广泛的毁坏是可能的。一旦熔化燃料被排出，它在冷却剂的流道中有高度的流动性，很少会引起流道阻塞。

在 TREAT 中进行的 TOP 试验不能验证像失去冷却剂这类较长期间瞬态分析结果。为了试验液态相对包壳的渗透和内部气体压力联合的影响，辐照过的元件以编制程序方式在热室加热炉中进行了试验(Liu 等，1990)。

至今，三根辐照过的金属燃料棒在峰值温度为 800℃的全元件尺寸的设备中作了试验，沿着试验元件轴向温度的分布与堆内的情况一样。在试验之前，用稳态燃料元件模拟程序 LIFE－METAL 和瞬态程序 FPINZ(Billone 等，1986；Kramer 和 Bauer，1990)对包壳破口时间作了预测。程序预测的一个重要和必须的方面是用于液态相对包壳渗透的经验关系，它是从上面已讨论过的用辐照过的燃料样品在热室中加热试验得出的。两种程序都很接近地预测了包壳破口的时间，这样证实了用于确定包壳应力和应力-断裂关系的方法。对破口燃料棒试验后的检查表明，燃料轴向膨胀是由于滞留在燃料中的裂变气体引起(Tsai，1991)。

1.2.4 包壳有破口的燃料元件运行

金属燃料不像氧化物燃料那样，它与反应堆的钠冷却剂在化学方面是相容的，这就是为什么用钠作为燃料和包壳之间的热结合层；如果因为某种原因燃料元件包壳发生破口，钠冷却剂不会和金属燃料发生反应。这样，破损的燃料元件在继续运行时的行为将由燃料、它的裂变产物和包壳的性质所控制，而不会受燃料-钠反应产物的影响。

• p. 39 •

几种所谓包壳破口后的运行试验(RBCB)已在 EBR-Ⅱ中进行过，这组试验的燃料是 U－Fs，U－Zr 和 U－Pu－Zr，包壳是 316 型、D9 和 HT-9 不锈钢(Batté 和 Hofman，1990)。这些试验的目的是证实包壳破口后运行时金属燃料元件预期的良好行为，以及说明裂变气体的释放、缓发中子发射体和可能从元件破口处排出燃料。一些相关的参数和试验结果总结在表 1-4 中。

表 1-4　包壳破口后运行结果概要

试验识别编号	XY-21A	XY-24	XY-27	X482	X482A	X482A
成分(wt%)	U－5Fs	U－19Pu－10Zr	U－19Pu－10Zr	U－19Pu－10Zr	U－10Zr	U－19Pu－10Zr
包壳材料	316SS	316SS	316SS	D9	D9	HT9
最终燃耗(at%)	～9.3	～7.5	～6.0	14.4	13.5	13.5
元件棒直径(mm)	4.4	4.4	4.4	5.8	5.8	5.8
包壳破口后的运行天数	54	233	131	168	100	150
缓发中子信号(s^{-1})	～30－40	b	b	～600	～700	c
重量损失(g)	2.0	2.7	2.5	4.0	3.6	3.9
峰值包壳温度(℃)	550	550	550	600	600	600

[a]本底以上的计数；[b]由于仪器灵敏度的故障而未获得；[c]未检测，破口在开始时就存在；[d]失重归因于结合钠＋裂变气体＋铯的排出；燃料的损失可忽略。

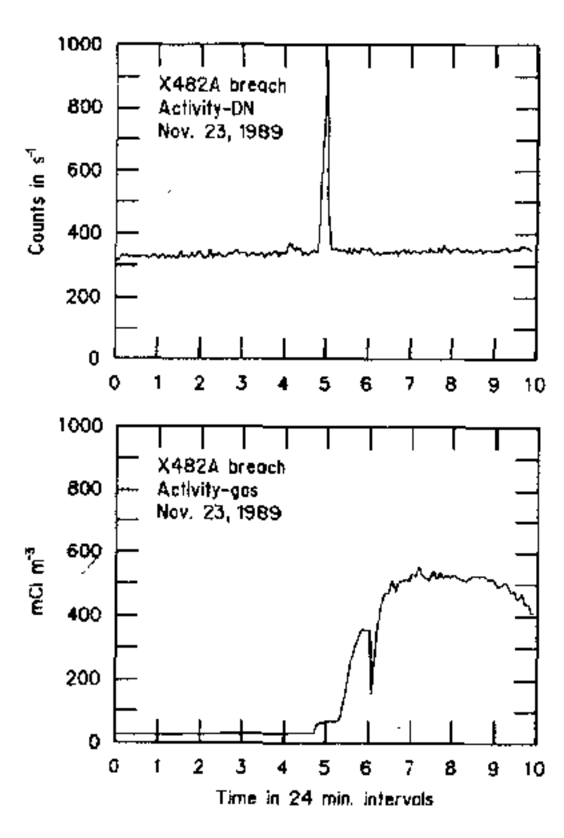


图 1-32　高燃耗的金属燃料元件在 EBR-Ⅱ中辐照发生包壳破口时观察到的缓发中子和裂变气体信号

为了模拟包壳破损发生在元件设计寿命之前，将辐照前元件包壳上的一个地区用加工方法去掉大约 25～50μm。将元件重新插入到反应堆后不久，在这个薄区处包壳发生破损。这是在反应堆监测系统上从裂变气体和缓发中子(DN)两方面信号确定的。这种信号的典型图形如图 1-32 所示。它由一个与结合钠从破口中排出相一致的短 DN 信号组成。在结合钠被排出后，DN 先驱物迁移至破口处的速度被降至足够的慢，以致在到达反应堆冷却剂之前基本上已衰变。大部分^{134}Cs 随着结合钠一起排出，这反映在反应堆冷却剂中这种裂变产物的增加。

• p. 40 •

在辐照前已经聚集在元件中的长半衰期裂变气体，在包壳破口后的短期内大部分都被释放，引起元件完全卸压。长时期的释放是用测量 RBCB 运行时生成的裂变气体的同位素来描述。

因为元件已卸压并且 FCMI 成为不重要，或从燃料本身或从缺乏燃料-钠反应来看，在 RBCB 运行时的包壳应力很小或根本没有，尤其是对高肿胀的奥氏体包壳。因此，即使元件在破口后运行大约 100－200 天，包壳的破口尺寸仍维持很小，如图 1-33。用 HT-9 为包壳的元件作相似的 RBCB 运行，呈现出更大的裂纹扩张和变宽(见图 1-33)。这可能表明在闭合孔隙中捕集了裂变气体引起一定程度的 FCMI(见 1.2.2.1 节)。这种捕集的

气体也引起了燃料在破口处稍微的肿胀，即使破口的元件运行 150 天，也没有燃料穿过破口伸展出来。

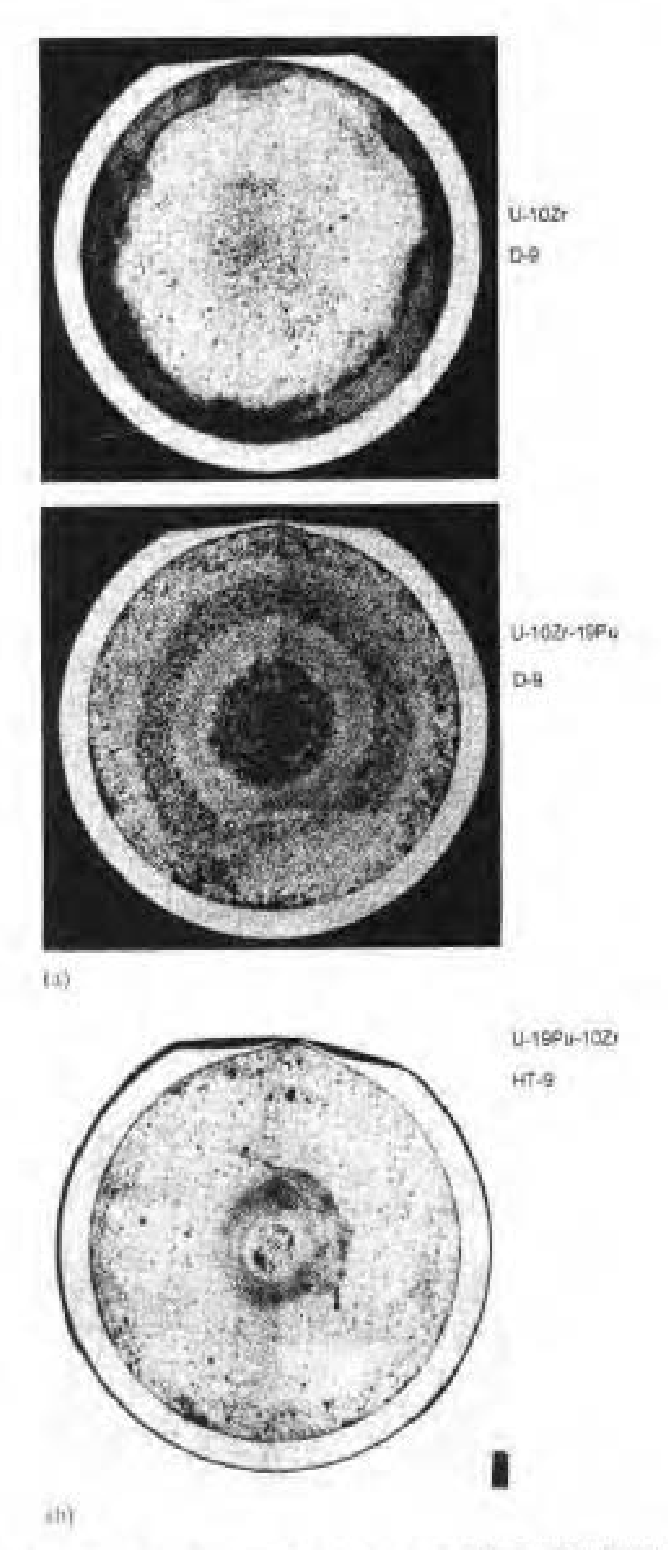


图 1.33　几种金属燃料元件在广泛的 RBCB 运行后，穿过包壳破口截面的金相图（包壳上的平坦部分是用加工方法引入的破口处）

• p. 41 •

因为结合钠从破口的元件中排出，嵌在燃料开口孔隙中的钠也消失了，燃料芯体的热导原来因为钠的嵌入而增加，现在又回到了低压气体充填孔隙时的相同值。引起燃料温度升高的主要影响是促使了稀土裂变产物向燃料芯体周边迁移，而增加了 FCCI。在 RBCB 运行 150－200 天后，在燃料棒的顶部，在可比较的燃耗和包壳温度下，稀土渗透到包壳中的深度是未破口元件的两倍。这进一步表明了稀土裂变产物的行为在 FCCI 中起着重要的作用。

1.3 致　　谢

包括从事 IFR 燃料开发工作在内的 Argonne 工作者们，作者对他们的建议以及提供尚未发表的数据深表感谢。对 M. Klossner 夫人给予的秘书工作方面的帮助也深表感激。

1.4 参 考 文 献

Angerman, C. L., Caskey, G. R. (1964), *J. Nucl. Mater. 13*, 182.

Barnes, R. S. (1958), *Proc. 2nd. United Nations Int. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy*, Sept. 1–13, Commun. *5, No. 500*, Geneva.

Barnes, R. S. (1964), *J. Nucl. Mater. 11*, 135.

Batté, G., Hofman, G. L. (1990), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Safety*, Aug. 12–16. Snowbird (UT), p. 207.

Bauer, T. H., Wright, E. (1990), *Nuclear Technology 92*, 325–352.

Beck, W. N. (1968), *ANL-7388*, Argonne National Laboratory.

Beck, W. N., Foussek, R. J. (1969), *Trans. Am. Nucl. Soc. 12*, 78–79.

Bellamy, R. G. (1962), *Inst. Met. Symp. Uranium and Graphite*. London: Paper No. 8.

Betten, P. R. (1985), *Trans. Am. Nucl. Soc. 50*, 239–240.

Billone, M. C., Liu, Y. Y., Gruber, E. E., Hughes, T. H., Kramer, J. M. (1986), *Proc. Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors*, Sept. 7–11. Tucson, pp. 5–77.

Blake, L. R. (1961), *Reactor Sci. Eng. 14*, 31.

Bleiberg, M. L., Jones, L. J., Lustman, B. (1959), *J. Appl. Phys. 27*, 11.

Buckley, S. N. (1961), in: *Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage*: Littler, D. J. (Ed.). London: Butterworths, p. 413.

Buckley, S. N. (1966), *AERE-R5262*, Harwell (U.K.), Aug.

Burris, L. (1986), *Chem. Eng. Prog.*, 35–39.

Burris, L., Steindler, M., Miller, W. (1984), *Proc. Int. Topl. Mtg. Fuel Reprocessing and Waste Management 2*, pp. 2–257.

Burris, L., Steunenberg, R. K., Miller, W. E. (1986), *Proc. Annual AIChE Mtg. 83*, pp. 135 142.

Cahalan, J. E., Sevy, R. H., Su, S. F. (1985), *Proc. Int. Topl. Mtg. Fast Reactor Safety 1*, p. 29.

Campbell, D. R., Huntington, H. B. (1969), *Phys. Rev. 179*, 601–612.

Chang, Y. I. (1989), *Nucl. Technol. 88*, 129.

Claudson, T. T., Geering, G. T., Goffard, J. W., Minor, J. E. (1959), *A Symposium on Effects of Irradiation of Fuel and Fuel Elements: Nuclear Metallurgy*. Chicago: TMS-AIME. VI.

D'Amico, J. F., Huntington, H. B. (1969), *J. Phys. Chem. Solids 30*, 1607–1621.

Di Novi, R. A. (1972), *ANL-7889*, Argonne National Laboratory.

Enderby, J. A. (1956), *U. K. Atomic Energy, Authority Rep. No. ICR-R/R.198*.

Feldman, E. E., Mohr, D., Chang, L. K., Planchon, H. P., Dean, E. M., Betten, P. R. (1987), *Nucl. Eng. Des. 101*, 57.

Frost, B. R. T., Mardon, P. G., Russell, L. E. (1962), *Proc. Am. Nucl. Soc. Meeting: Plutonium as a Power Reactor Fuel*, Sept. 13–14. Richland (WA). *HW 75007*.

Greenwood, G. W. (1961), *J. Nucl. Mat. 6, No. 1*, 26–34.

Hehenkamp, Th. (1977), *Electro- and Thermotransport in Metals and Alloys, AIME Symp.*, Sept. 1976, Niagara Falls (NY).

Hofman, G. L. (1980), *Nucl. Technol. 47*, 7.

Hofman, G. L., Beck, W. N., Strain, R. V., Hayner, G. O., Walter, C. M. (1976), *ANL-8119*, Argonne National Laboratory.

Hofman, G. L., Hins, A. C., Porter, D. L., Leibowitz, L., Wood, E. L. (1986), *Proc. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, ANL-AIME*, Tucson.

Hofman, G. L., Pahl, R. G., Lahm, C. E., Porter, D. L. (1990), *Met. Trans. A. 21A*, 517.

Horak, J. A., Kittel, J. H., Dunworth, R. J. (1962), *ANL-6429*, Argonne National Laboratory.

Hudson, B. (1964), *Phil. Mag. 10*, 949.

Ishida, M. (1990), *Nuclear Technology 89*.

Jepson, M.D., Slattery, C. F. (1961), *British Patent No. 063492*, 1958–1961.

Kittel, J. H. (1949), *ANL-4937*, Argonne National Laboratory.

Kittel, J. H., Paine, S. H. (1958), *Proc. 2nd. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Commun. 5, No. 500*. Geneva, p. 1890.

Kittel, J. H., Bierlein, T. K., Hayward, B. R., Thurber, W. C. (1964), in: *Proc. 3rd. Int. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy*, Geneva 1964, 8/39-9/9, *UN 11*. New York, p. 227.

Kobayashi, T., Kinoshita, M., Hattori, S. (1990). *Nuclear Technology 80*.

Kramer, J. M., Bauer, T. H. (1990), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Safety*, Aug. 12–16. Snowbird (UT), p. 145.

Kryger, B. (1960), *Rapport CEA-R-3888*.

Kulcinski, G. L., Leggett, R. D., Hann, C. R., Mastel, B. (1969), *J. Nucl. Mater. 3*, 30.

Leggett, R. D., Mastel, B., Bierlein, T. K. (1963), *Hanford Laboratories, Report No. HW-79559*.

Leggett, R. D., Hann, C. R., Mastel, B., Mereka, K. R. (1966), *Battelle Northwest Report, BNWL-207*.

Leggett, R. D., Bierlein, T. K., Mastel, B. (1967), *Radiation Effects, AIME Symp., Asheville* (NC), Sept. 1965. New York: Gordon and Breach, p. 303.

Lehmann, J., Paoli, P., Azam, N. (1968), *J. Nucl. Mater. 27*, 285.

Lehmann, J., Blanchard, P., Paoli, P., Baron, J. L., Azam, N. (1969), *Proc. Symp. Radiation Damage in Reactor Materials IAEA*, Vienna.

Leteurtre, J. (1969), *Rapport CEA, R-3607*, 76–78.

Liu, Y., Tsai, H., Donahue, D., Pushis, D., Savoie, F., Holland, J., Wright, A., August, C., Bailey, J., Patterson, D. (1990), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Safety*, Aug. 12–16. Snowbird (UT), p. 491.

Loomis, B. A., Gerber, S. B. (1968), *Phil. Mag. 18*, 539.

Makin, M. J., Chatwin, W. H., Evans, J. H., Hudson, B., Hyam, E. D. (1962), *Inst. Met. Symposium on*

Uranium and Graphite. London, *Paper No. 7.*
Marchaterre, J. F., Cahalan, J. E., Sevy, R. H., Wright, A. E. (1985), *Proc. ASME Winter Mtg. ASME No. 82-WA/HT-37.*
Marchaterre, J. F., Sevy, R. H., Cahalan, J. E. (1986), *Proc. ASME Winter Mtg. ASME No. 86-WA/NE-14.*
McDonell, W. R. (1965), *Nucleonics 23 (10)*, 72.
McDonell, W. R. (1973), *Proc. Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements, Berkeley Nucl. Lab.*, Sept. Glousestershire.
McDonell, W. R., Angerman, C. L. (1965), *Proc. AIME Conf. on Radiation Effects,* Asheville: Sheely, W. F. (Ed.). New York: Gordon and Breach, p. 411.
Merten, U., Bokros, J. C., Couggisberg, D. B., Hatcher, A. P. (1963), *J. Nucl. Mat. 10 (3)*, 201.
Mikailoff, H. (1964), *Rapport CEA-R2601.*
Mohr, D., Chang, L. K., Feldman, E. E., Betten, P. R., Planchon, H. P. (1987), *Nuclear Eng. Des. 101*, 11.
Murphy, W. F., Beck, W. N., Brown, F. L., Koprowski, B. J., Neimark, L. A. (1969), *ANL-7602*, Argonne National Laboratory.
Mustelier, J. P. (1962), *Symp. Effects of Irradiation on Solids and Materials for Reactors*, Venice.
O'Boyle, D. R., Dwight, A. E. (1970), *Plutonium 1970 and Other Actinides Nuclear Metallurgy*, Vol. 17, AIME.
Pahl, R. G., Porter, D. L., Lahm, C. E., Hofman, G. L. (1990a), *Met. Trans. A. 21 A*, 1963.
Pahl, R. G., Wisner, R., Billone, M., Hofman, G. L. (1990b), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Safety*, Aug. 12–16. Snowbird (UT), p. 129.
Paine, S. H., Kittel, J. H. (1955), *Proc. 1st. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Commun. 7, No. 517*, Geneva
Planchon, H. P., Sackett, J. I., Golden, G. H., Sevy, R. H. (1987), *Nucl. Eng. Des. 101*, 75.
Porter, D. L., Lahm, C. E., Pahl, R. G. (1990), *Met. Trans. A. 21 A*, 1871.
Pugh, S. F. (1961), *The Metal Plutonium*. Chicago: Univ. of Chicago Press, Chap. XXXI.
Seidel, B. R., Einzinger, R. E. (1977), *Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Met. Soc. AIME 139.*
Seidel, B. R., Porter, D. L., Walters, L. C., Hofman, G. L. (1986a), *Proc. Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors*, Sept. 7–11, Tucson, pp. 2–106.
Seidel, B. R., Batté, G. L., Lahm, C. E., Fryer, R. M., Koenig, J. F., Hofman, G. L. (1986b), *Proc. Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors*, Sept. 7–11, Tucson, pp. 6–48.
Shewmon, P. G. (1958). *TMS-AIME 212*, 642–645.
Thomas, D. E., Fillnow, R. H. Goldman, K. M., Hino, J., Van Thyne, R. J., Holtz, F. C., McPherson, D. J. (1958), *Proc. 2nd. United Nations Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Sept. 1–13, *Comm. 5, No. 6.0*, Geneva.
Till, C. E., Chang, Y. I. (1988), *Adv. Nucl. Sci. Technol.*, 20–127.
Tracy, D. B., Henslee, S. P., Dodds, N. E., Longua, K. J. (1989), *Trans. Am. Nuc. Soc. 60*, 314.
Tsai, H. (1990). *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Safety*, Aug. 12–16. Snowbird (UT), p. 257.
Tsai, H. (1991), *Conf. Fast Reactors and Related Fuel Cycles*, Kyoto.
Van Loo, F. J. J., Van Beak, J. A., Bastin, C. F., Metselaar, R. (1984), *Diffusion in Solids, Symp. TMS-AIME*, Detroit.
Wade, D. C., Chang, Y. I. (1988), *Nucl. Sci. Eng. 100*, 507
Walter, C. M., Olson, N. J., Hofman, G. L. (1973), *Nucl. Met. 19*, 181.
Walter, C. M., Golden, G. H., Olson, N. J. (1975), *ANL-76-28.*
Walters, L. C., Seidel, B. R., Kittel, J. H. (1984), *Nucl. Technol. 65*, 179.
Wever, H. (1973), *Elektro- und Thermotransport in Metallen*, Barth, J. A., Leipzig.
Zegler, S. T. (1967), *ANL-7417*, Argonne National Laboratory.
Zegler, S. T., Walter, C. M. (1967), *Plutonium Fuels Technology, AIME Symp. 13*, Scottsdale, p. 335.

一般阅读资料

Frost, B. R. T. (1982), *Nuclear Fuel Elements* (Design, Fabrication and Performance). Oxford, New York: Pergamon Press.
Leteutre, J., Quere, Y. (1967), *Irradiation Effects in Fissile Materials*, in: *Defects in Crystalline Solids*, Vol. 6: Amelinckx, S., Gevers, R., Nihoul, J. (Eds.). Amsterdam, New York: North-Holland, American Elsevier.
Matzke, H. J. (1986), *Science of Advanced LMFBR Fuels*. Amsterdam: North-Holland.
Nuclear Reactor Fuel Elements (Metallurgy and Fabrication) (1964), prepared under auspices of the *Division of Technical Information, United Atomic Energy Commission:* Kaufmann, A. R. (Ed.). New York: Wiley-Interscience.
Physical Metallurgy of Uranium Alloys (Proceedings of the Third Army Materials Technology Conference) (1962): Burke, J. J., Colling, D. A., Gorium, A. E., Greenspan, J. (Eds.).

2 弥散燃料

Gerard L. Hofman、James L. Snelgrove

Argonne Nationa. Laboratory、Argorne, IL, U. S. A. With an Appendix by Brian Frost

(周邦新 译 应诗浩 校)

• p. 45 •

目录

符号与缩语表

a	每单位裂变密度或燃耗引起燃料芯体体积部分的改变
b	辐照时制造孔隙被消耗的份额
B	燃耗
c	TRIGA 燃料肿胀关系中燃料芯体体积部分乘以 Arrhenius 项的变化
C_p	比热
ΔC_p	化合物附加的比热
d	燃料颗粒直径
f	裂变
F	裂变密度
i	燃料相
k	玻尔兹曼常量
n	中子
q	TRIGA 燃料肿胀关系中 Arrhenius 项中的激活能
T	温度
T_0	初始温度
V, V_{meat}	燃料板或棒中燃料芯体的初始体积(未辐照)
V_a	燃料芯体中基体材料的体积份额
V_f	燃料芯体中理论密度燃料颗粒的体积份额
V_p	燃料芯体中孔隙的体积份额
V_{um}	未受损伤基体材料的体积份额
ΔV	燃料芯体的体积变化

ΔV_F 燃料颗粒的体积变化

W_f 燃料颗粒中铀的重量份额

W_m 燃料芯体中燃料颗粒的重量份额

W_u 合金燃料中铀的重量份额

x 化学比的变量

α 线热膨胀系数

α α粒子

$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 相的名称

λ_m 裂变碎片在基体材料中的反冲射程

ρ_a 基体铝的密度

ρ_f 燃料化合物的密度；合金燃料的密度

ρ_m 燃料芯体的密度

ρ_u 燃料芯体中的铀密度

ANL Argonne 国家实验室(Argonne,IL)

ATR 先进试验堆(在 INEL)

AUC 碳酸铀酰铵

DTA 差热分析

ETR 工程试验堆(在 INEL)

GA General Atomics Corporation

GT Georgia Institute of Technology(Georgia Tech. ,Atlanta,GA)

HEU 高富集度铀(通常是～93wt%^{235}U)

HFIR 高通量同位素堆(在 ORNL)

HTGR 高温气冷堆

INEL Idaho 国家工程实验室(Idaho Falls,ID)

LEU 低富集度铀(<20wt%^{235}U)

MEU 中富集度铀(35wt%—45wt%^{235}U)

MHTGR 模块式高温气冷反应堆

MTR 材料试验堆(在 INEL)

MWe 兆瓦电功率

NUKEM NUKEM GmbH(Hanau,德意志联邦共和国)

ORNL Oak Ridge 国家实验室(Oak Ridge,TN)

ORR Oak Ridge 研究堆(在 ORNL)

RERTR 降低富集度的研究和试验堆(研究计划)

SEM 扫描电子显微镜

SRL Savannah River 实验室(Aiken,SC)

SRS Savannah River Site(Aiken,SC)

SS 不锈钢

TRIGA 培训、研究、同位素生产—General Atomics(反应堆)

XRD X 射线衍射

· p. 49 ·

2.1 前　言

弥散燃料是由含燃料的颗粒弥散分布在金属、陶瓷或石墨基体中构成，它区别于早期反应堆所用的金属燃料，也不同于现在大多数动力堆中所用的 UO_2(陶瓷芯块)燃料。弥散燃料的基本想法是把燃料颗粒相互隔离，使基体的大部分不被裂变产物损伤。因此，燃料颗粒能被包围或束缚住，允许达到比大块燃料更高的燃耗，能包容裂变产物，并保持与包壳间的良好热传导性能。通过适当选择基体材料，可设计出一定性能的燃料，例如选用铝作基体材料可获得高的热导。对于研究堆和试验堆来说，燃料板能达到高燃耗和高的热导是十分重要的，因为一般来说，这种堆都是高比功率的小堆芯。

研究和试验堆的第一代是从 1952 年建立的材料试验堆(MTR)开始，以 Al—U 合金作为燃料，实质上这种燃料是由 UAl_3 和 UAl_4 金属间化合物的沉淀粒子弥散分布在铝中构成。目前，世界各国的研究和试验堆通常都用铝基弥散燃料，这种燃料用粉末冶金方法制造，其中包含有 UAl_x(UAl_2，UAl_3 和 UAl_4)，U_3O_8 或 U_3Si_2 燃料化合物。在 50 年代和 60 年代，几种其它弥散系列的燃料曾用于一些特殊目的的反应堆，它们包括 UO_2 弥散在不锈钢中、UO_2 弥散在 BeO 中，以及铀弥散在氢化锆中。后者已被广泛用于 TRIGA(培训、研究、同位素生产，General Atomics)反应堆中。在 60 年代初，混合氧化物(PuO_2-UO_2)弥散在不锈钢中曾作为可能的快堆燃料研究过。UO_2 弥散在锆中通常是用作海军核舰船反应堆的燃料。至今仍在继续发展的包覆燃料颗粒弥散在石墨中的燃料是用于高温气冷石墨动力堆中。60 年代发表了两篇内容广泛篇幅很长的评论文章(Holden，1967；Samoilov 等 1965)，其中包含有弥散燃料的理论，制造技术，以及物理和力学性能方面的许多数据，尤其是 UO_2 不锈钢弥散燃料。本篇评论将集中在当前研究和试验堆常用的铝基弥散燃料，重点将是新的数据或者是对老数据的新解释方面。Al—U 合金燃料也将与 UAl_x-Al 弥散燃料同时提及，因为它们两者十分相似。上面提到的两篇评论是很有价值的资料，从中可以获得其它类型弥散燃料的数据。

铝基弥散燃料的发展历史可以分为三个主要时期：50 年代是 Al-U 合金燃料；60 年代是 U_3O_8-Al 和 UAl_x-Al 弥散燃料，它们的铀密度比 Al－U 合金可能获得的要高 30％－50％；80 年代在美国主持的降低研究和试验堆富集度计划(RERTR)下，发展了铀密度非常高的铝基弥散燃料，其中弥散着 UAl_x，U_3O_8 或者铀的硅化物。RERTR 计划的燃料开发工作，以及该计划的国际间合作者使得用高富集度铀转换用低富集度铀成为可能，达到了该计划防止核扩散的目的，并对了解弥散燃料的辐照行为取得了重要的进展。

· p. 50 ·

在本章中，各种燃料化合物及弥散体的热物理性能、力学性能和化学性能将首先讨论，接着讨论不同燃料的辐照行为，以及在某种非正常条件下的行为。

2.2　燃料化合物的组成相

在弥散燃料中，不同含铀相的数量取决于制造前燃料粉末中存在的各种相，以及在制

造或辐照时相的变化。正如后面章节中将讨论的那样，为了了解辐照时或发生事故时燃料的行为，必须知道存在的各种燃料相。

2.2.1 Al—U 合金和 UAl_x

根据 Mondolfo(1976)测得的铀-铝相图如图 2-1，存在三种铀铝化合物：UAl_2，UAl_3 和 UAl_4。UAl_4 通过包晶反应形成，并存在于 $UAl_{4.5}$至 $UAl_{4.9}$的成分范围内，如 Borie (1951)首先指出的一样。他确定的密度是 5.7±0.3Mg・m^{-3}，化学式是 UAl_4，表明这是一种缺 U 原子的缺陷结构。在 Chalk River(Runnalls 和 Boucher，1965)和在 INEL(Gibson，1967)的工作支持这种见解。尽管另外一些工作者并没有得到一个均一相的范围(Boucher，1959)，或者低于理论密度(Aronin 和 Klein，1954)的证据，但是 Gibson 制备的高纯单相的 UAl_x 晶体结果，似乎提供了一个无可争辩的证据，表明 UAl_4 是一种缺陷结构。因此，推荐 UAl_4 的铀重量分数为 0.653，它的密度为 5.70Mg・m^{-3}，这相当于 $U_{0.853}Al_4$。对于 UAl_3 和 UAl_2，它们的铀重量分数(密度)分别是 0.746(6.80Mg・m^{-3})和 0.815 (8.14Mg・m^{-3})*。Runnalls 和 Boucher(1965)还发现 UAl_4 在接近 Al—UAl_4 共晶温度(646℃)时发生相转变。

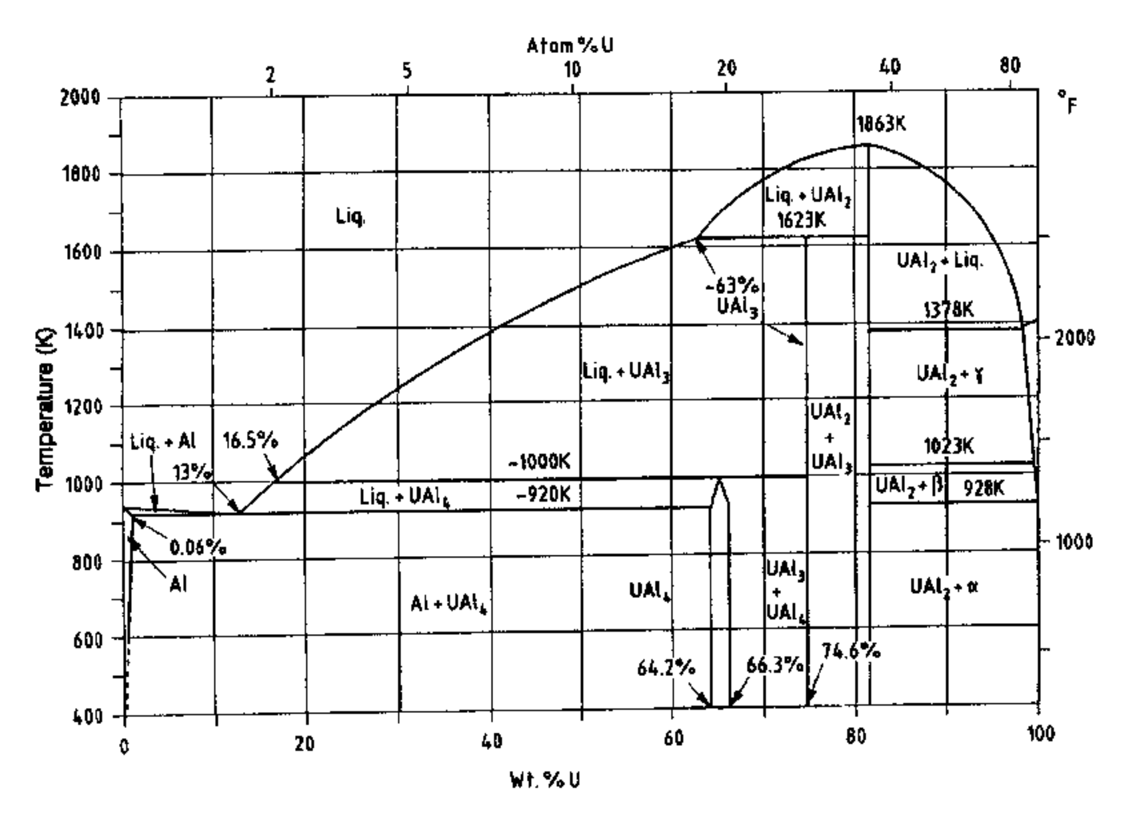


图 2-1　U—Al 体系的相图(Mondolfo，1976)

・p.51・

Al—U 合金燃料中有意义的成分范围内(直到大约 40wt　%U)，平衡态的合金是由 UAl_4 的颗粒和溶有少量铀(≤0.06wt%)的铝基体组成。但是，一般铸造方法不能得到平

* 本章中给出的所有铀重量分数及密度，都是根据天然铀得出。随着^{235}U 的富集度增加，这些数据略有降低。

衡组织。Jones 等(1960,1963)对成分范围在 0.5 至 58wt%U 的铝-铀合金进行过广泛的研究。在含铀≤21wt%的铸造合金中,UAl_4 几乎全部是以铝-铀共晶组织存在。当加入更多铀时,才形成大的一次 UAl_4 和 UAl_3 晶体。合金热处理可使层状共晶组织发生球化,并且 UAl_3 转变为 UAl_4。Thurber 和 Beaver(1959)证明,添加 3wt%的第三种合金元素 Si,Ge,Zr,Sn,Ti 和 Nb,在 Al—48wt%U 合金中会有效的阻止 UAl_3 转变成 UAl_4。

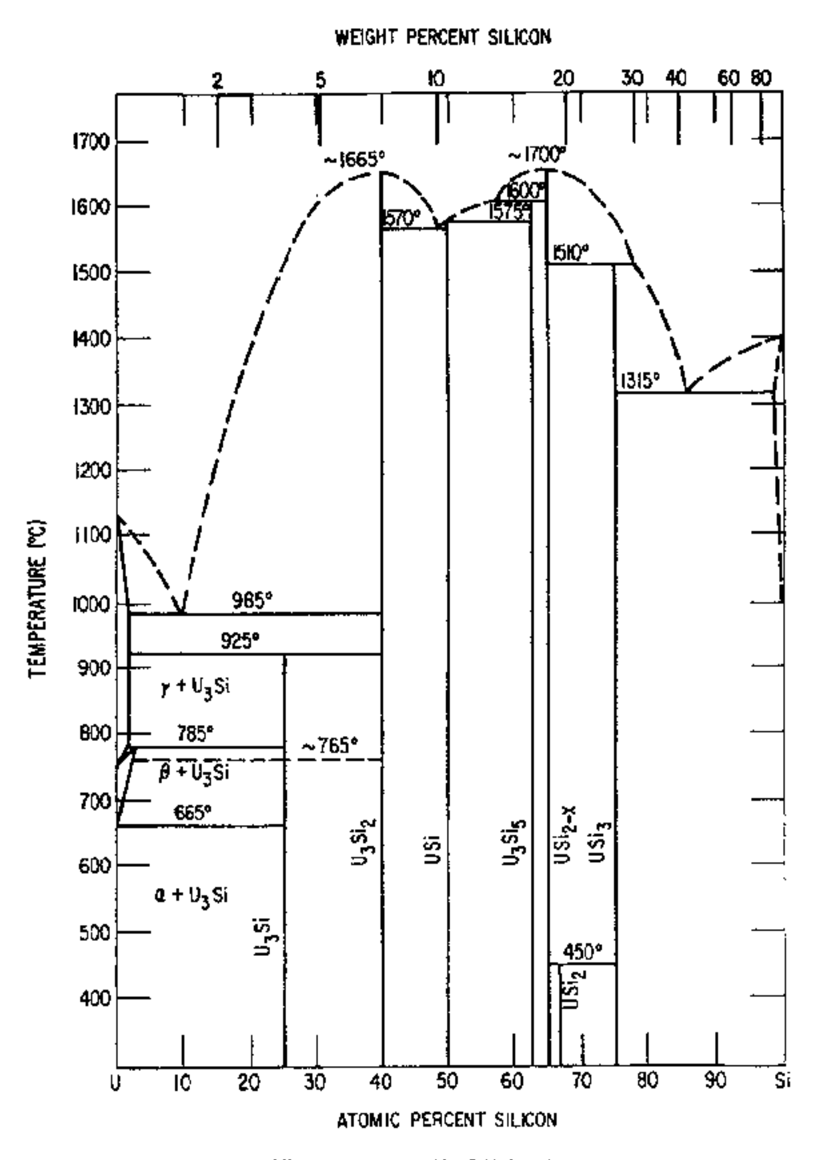


图 2-2 U—Si 体系的相图

在含铀 64.2wt%以上,平衡的 Al—U 合金由 UAl_4 加 UAl_3,UAl_3 加 UAl_2,或者 UAl_2 加铝-铀固溶体组成。实际上,由于非平衡的条件,在铸造材料中所有三种铝的化合物以及某些未合金化的铝都可以找到,通常称为 UAl_x。用 X 射线衍射方法可确定各种相的含量。但是,不确定性很大,特别是对含量很少的相,某些少量的相可能检测不出。用 X 射线衍射和总铀含量的联合方法,能够合理地估计出真实的相组成。根据 ATR 燃料制造的数据(Whitacre,1990),典型的 UAl_x 相大约是 7wt%UAl_2,76wt%UAl_3,13wt%UAl_4 和 4wt% Al。为了在弥散燃料中增加铀的含量,用初始含 UAl_2 更高的 UAl_x 弥散体进行了辐照试

验(Dienst 等,1977;Gómez 等,1985;Miller 和 Beeston,1986)。

2.2.2 氧化铀

有意义的氧化铀相是 U_3O_8、U_4O_9 和 UO_2,实际上,后面两个是在制造和辐照时通过 U_3O_8 与铝反应而成,U_3O_8,U_4O_9 和 UO_2 的铀含量(理论密度)分别是 0.848(8.30Mg·m^{-3}),0.869(11.19Mg·m^{-3})和 0.882(10.96Mg·m^{-3})。

2.2.3 硅化铀

U-Si 体系的相图如图 2-2。通过 U_3Si_2 和铀-硅固溶体之间的包晶反应(固相)形成了 U_3Si 相,这需要相当长时间的热处理才能反应完成,而其它的相直接从液态形成。Issorow(1957)测定了 U_3Si 实际上含硅在 3.9 至 4.0wt%之间,而不是正化学比的 3.78wt%。他的测定值是 3.97wt%Si,相当于化学式 $U_3Si_{1.051}$。主要有意义的相是 U_3Si、U_3Si_2 和 USi 化合物,它们中的铀重量分数(密度)分别是 0.960(15.3Mg·m^{-3}),0.927(12.2Mg·m^{-3})和 0.895(10.96Mg·m^{-3})。由于故意偏离工化学比的成分,或者是熔化过程的不均匀,大部分的硅化铀燃料将由几种硅化铀相的混合物组成,或者还有铀-硅固溶体。

·p.52·

2.3 制　造

本节只讨论用粉末冶金方法制造弥散燃料的过程,由于大多数研究和试验堆的燃料都是用这种方法制造。

·p.53·

2.3.1 燃料粉末的制备

铀铝化合物和铀硅化合物可以用电弧熔炼或感应熔炼铸造的方法制备。当用电弧熔炼时,铸锭要翻转并重熔数次以得到成分均匀的产品。三种铀铝化合物和 U_3Si_2 都是脆的,用锤或球碾磨等常规方法很容易将它们碾碎成粉末。U_3Si 具有韧性而难于粉碎。不同的方法如像机床加工和碾碎成碎屑或者用"粉碎盒"* 等已用于制备 U_3Si 粉末。典型的颗粒尺寸限于<150μm(在多数情况下<125μm),其中<44μm 的颗粒最多可以到 40wt%。最近 Kim 和 Kuk(1992)设计出一种方法生产尺寸分布可重现的球状 U_3Si 和 U_3Si_2 粉末。

U_3O_8 可以用数种方法制备。在 HFIR 和美国其它几座研究反应堆中用的 U_3O_8 粉末是用过氧化沉淀过程生产,在 800℃低品位氮气气氛中煅烧后再经 1400℃空气中煅烧(Werner 和 Barkman,1967)。这种经过高温烧过的粒子虽很强但容易粉碎,经研磨制出尺寸分布符合要求的粉末。NUKEM(Hrovat 和 Hassel,1983a)在碳酸铀酰铵(AUC)的基础上发展了一种类似的过程。两种方法制备的粒子都接近于最大密度。密度稍低的 U_3O_8 粉末也已制备出并作过试验。Oak Ridge 国家实验室用金属铀车屑在炉内燃烧的方法制备了"死烧的"(deadburned)U_3O_8(7.6Mg/m^3)。Savannah River 实验室在 800℃低品位氮气

---

* Spex Industries,3882 Park Avenue,Edison,NJ 08820。

气氛中煅烧脱硝的 UO_3 方法制备 U_3O_8(7.0Mg·m^{-3})(Peacock,1990a)。高温烧过氧化物的粒度<90μm,其中<44μm 的占 25wt%。Savannah River 的氧化物粒度<150μm,其中<44μm 的占 40wt%。

2.3.2 燃料板的制造

在讨论铝基弥散燃料的物理和力学性能之前,有必要概述一下它的制造过程。我们将叙述轧制结合制造燃料板的过程,尽管类似的挤压方法也用于制造燃料管或燃料棒。第一步是制备能成为燃料芯体* 的坯块或芯块。除了铀合金的燃料芯体以外,弥散燃料芯体的坯块是用混合燃料粉末和铝粉并加压成型的粉末冶金方法制备。坯块放置在铝框架中,再用两块盖板与框架焊接成为轧制坯料。有些制造者在轧制坯料组装前将坯块真空加热除气,去除坯块在压制时含有的湿气或润滑剂,尽管除气温度通常都比较低(见表 2-5)。轧制坯料经预加热并轧制数次,每次轧制后需重新加热,一直轧到燃料板最终厚度的 110%－120%。根据包壳所用合金的种类,轧制温度范围是 425－500℃。在退火(与轧制温度相同或略高)检查非结合缺陷后,将燃料板冷轧至最终厚度。退火时非结合缺陷处在燃料板表面会起泡(局部隆起)。一系列中间的和最终的质量控制步骤保证了质量的技术要求。随着芯体中燃料粉末量的增加,制造出合乎要求的燃料板变得越困难。一般来说,在铝基弥散燃料制造时,燃料相被限制在 45vol%－50vol%。Holden(1967)和 Samoilov 等(1965)都讨论了这种燃料的制造技术。

·p.54·

2.4 物理性能

虽然本节物理性能的讨论着重在铝基弥散燃料方面,但是许多物理性能的概念可直接应用于所有粉末冶金的弥散体,并且通过不同参数的适当整理分析,也可用于合金燃料。我们尤其强调弥散燃料芯体中的燃料、基体和空洞的体积份额,因为这是决定芯体性能和了解它在辐照时行为十分重要的方面。

2.4.1 燃料芯体的空洞份额

在燃料芯体中并非所有的空间都充填着燃料或基体材料。空洞** 会通过好几种方式引入到弥散燃料芯体中。如像 2.2.2 节中讨论的 U_3O_8 燃料,制备的颗粒可以是低于理论密度,这样,在粒子自身中就包含有空洞。在粉碎过程中可以使铀的铝化物和硅化物破裂而引入空洞。冷压制的芯坯也决不会达到理论密度。当热轧时,这些空洞的尺寸会缩小,但总有一些空间不会被燃料或基体充填。这种效应随燃料体积份额增加更显著。另外,冷

---

*“fuel meat”和“fuel core”名称在文献中常交替使用,用它来描述燃料板或燃料管中含燃料的区域以区别于包壳。用“meat”表示燃料芯体时,不致与提到反应堆堆芯时的“core”相混。在弥散燃料芯体中的金属铝通常称为基体,本报告中的“基体”也用于描述合金燃料中的铝固溶体,而把燃料称为弥散相。

**文献中交替使用 void、pore 和 free volume 来描述制造后燃料芯体中不包含燃料、基体或可燃毒物的体积。虽然它们并不严格是空的,不是真的空洞,制造时生成的孔隙中可能包含着低于大气压力的气体,这是因为挤压或轧制前的除气时,被周围材料吸收了一部分残余的气体。正如另一处讨论的那样,这些空洞在辐照时可以被气体充填;这时用 pore 或 porosity 是更恰当的术语。

轧会引起足够大的应力使许多较大的燃料颗粒破碎，尤其是对 U_3O_8 颗粒。燃料芯体中的空洞量取决于许多变量，包括燃料的体积份额、燃料相的类别、燃料芯体厚度和制造过程的具体情况。由于空洞减少了燃料芯体中基体材料的量，所以是有害的，但另一方面，它提供了空间容纳燃料颗粒可能发生的肿胀，而不引起燃料芯体的最终肿胀(见 2.8 节)。

ANL 制造的 0.5mm 厚 U_3Si_2 芯体的小燃料板，以及 ORNL 制造的 0.5mm 厚 U_3O_8 燃料芯体的小燃料板，它们的空洞体积份额与燃料相的体积份额间的关系可以分别用公式(2-1)和(2-2)表示：

$$V_p = 0.072V_f - 0.275V_f^2 + 1.32V_f^3 \tag{2-1}$$

$$V_p = 0.043V_f + 0.393V_f^2 + 0.265V_f^3 \tag{2-2}$$

· p.55 ·

其中 V_p 是燃料芯体中孔隙率的体积份额，V_f 是燃料芯体中理论密度化的燃料颗粒体积份额。这种关系画在图 2-3 中。UAl_x－Al 的曲线可能落在图 2-3 两条曲线之间，这是因为 UAl_x 易破碎的程度介于 U_3Si_2 和 U_3O_8 之间。由于 Al－U 合金燃料是通过熔化铸造成型，即使有气孔在铸件中存在也是很少的。但是在高铀含量的合金中，轧制时某些 UAl_4 颗粒的开裂可产生高达 2vol%的空洞。

由于数据太少不能确定空洞体积份额与燃料芯体厚度间的关系，但从 U_3O_8 弥散体的数据(Copeland 和 Martin，1982)和 RERTR 计划中 UAl_x 弥散体未发表的数据表明，在数种燃料体积份额和芯体厚度在有限的范围内，两者之间存在着中等至强烈程度的反比关系。

虽然图 2-3 中的曲线给出了燃料相的多少对空洞份额的影响，以及 U_3Si_2 和 U_3O_8 燃料间空洞份额间的相互关系，但需要空洞份额的绝对值时必须根据实际情况来测定。例如三个制造者生产出性能指标相同的全尺寸燃料板(虽然包壳的铝合金不同)空洞份额分别是 4vol%，7vol%－8vol%和 9vol%－10vol%。对燃料装载量为 42.5vol%的这种燃料板，用公式(2-1)得到的空洞份额是 8.2vol%。

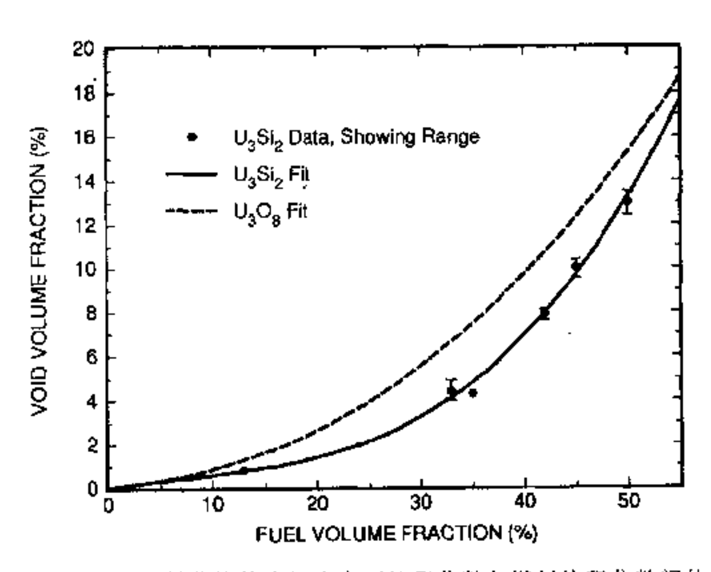


图 2-3　0.5mm 燃料芯体的小板中空洞体积分数与燃料体积分数间的关系

2.4.2 燃料芯体密度和组成物的体积份额

本章后面讨论的许多辐照行为数据以一些术语描述，如燃料的裂变密度或燃料粒子的肿胀。为了确定这些参数，必须得出燃料芯体中由燃料占据的体积份额。

Aronin 和 Klein(1954)导出的公式能很好地描述室温下含铀量直到 40wt%铸造 Al—U 合金的密度为

$$\rho_f = \frac{3.35}{1.24 - W_u}(\mathrm{Mg \cdot m^{-3}}) \tag{2-3}$$

其中 W_u 是铀的重量份额。当用公式(2-3)计算轧制板或挤压管或棒的燃料芯体的密度时，为校正芯体中的制造引入的孔隙率，铸造密度应乘以$(1-V_p)$因子

• p.56 •

$$\rho_m = (1 - V_p)\rho_f \tag{2-4}$$

正如前面章节中所讨论的，这种校正最多是 2%的量级，即使是含铀量高(35wt%)的合金。弥散燃料芯体的密度由下面公式计算：

$$\rho_m = \frac{1 - V_p}{\dfrac{W_m}{\rho_f} + \dfrac{1 - W_m}{\rho_a}} \tag{2-5}$$

其中 W_m，ρ_f 和 ρ_a 分别是芯体中燃料的重量份额，燃料颗粒的密度和基体铝的密度。基体是比较纯的铝，其密度是 $2.70\mathrm{Mg \cdot m^{-3}}$。正如上面所述，$V_p$ 是芯体中燃料含量的函数，当燃料相含量采用可制造限度的上限时，U_3O_8—Al 弥散体中 V_p 可大到 18%。燃料芯体中的铀密度由下面公式计算：

$$\rho_u = W_f W_m \rho_m \tag{2-6}$$

其中 W_f 是燃料颗粒中铀的重量份额。$W_f W_m$ 的乘积就是燃料芯体中铀的重量份额，相当于公式(2-3)中的 W_u。表 2-1 中列出了铝基弥散型燃料各种组成物的 W_f 和 ρ_f 值，也列出了由氧化铀和铝反应形成 Al_2O_3 的密度。

表 2-1 不同燃料芯体组成物的密度和铀含量

组成物	密度[a]$(\rho_f)(\mathrm{Mg \cdot m^{-3}})$	U 含量[a](W_f)
Al	2.7	/
Al_2O_3	3.94	/
UAl_4	5.7	0.653
UAl_3	6.8	0.746
UAl_2	8.14	0.815
UAl_x[b]	6.42	0.717
U_3O_8	8.3	0.848
U_4O_9	11.19	0.869
UO_2	10.96	0.882
USi	10.96	0.895
U_3Si_2	12.2	0.927
U_3Si	15.3	0.960
U_6Fe	17.4	0.962
U	19.05	1.000

[a]天然铀；[b]假设由 69wt%UAl_3 和 31wt%UAl_4 组成。

密度随温度的变化可由线热膨胀系数的立方倒数进行计算，即$[1+\alpha(T-T_0)]^{-3}$。热膨胀系数在 2.8 节中讨论，由于金属间化合物燃料相与基体铝间相互结合，含有燃料相的燃料芯体的热膨胀系数比纯铝的小 10%～20%。U_3O_8—Al 间的结合很弱，这种燃料芯体可采用铝的热膨胀系数。

确定燃料芯体中燃料相的体积份额常常是有用的，它可用下式计算：

$$V_f = W_m \rho_m / \rho_f \tag{2-7}$$

基体铝的体积份额(V_a)当然就是

$$V_a = 1 - V_f - V_p \tag{2-8}$$

在铀含量直到 30wt%的 Al—U 合金中，假

设铀是以 UAl_4 形式存在是合理的。在这种情况下，$W_m=W_u/0.651$，$\rho_f=5.7\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$。对于更高密度的合金燃料，必须划分铀以 UAl_4 和 UAl_3 存在的比例，这样才能计算出合适的 W_m 和 ρ_f 值。

• p.57 •

2.5 热 性 能

正如引言中指出的那样，弥散燃料的热性能，尤其是热导，是设计高功率密度反应堆的关键参数。典型的情况，这种反应堆的燃料元件是由薄板组成，具有高的表面与体积比以利于热传导。尽管燃料板很薄，典型的是 1.27mm，为保持燃料芯体中心的温度合理，良好的热导仍是必要的。燃料芯体中的燃料颗粒的功率密度可达 $1\text{TW}\cdot\text{m}^{-3}$。当分析假想事故下的功率剧增效应时，热容也是重要的。

2.5.1 比热

Al-U 合金或 UAl_x 化合物的比热还没有测量的数据。Kubaschewski 等(1967)讨论过在缺乏测量数据时，估计固态元素或化合物比热的两种方法。第一种方法是(这也是他们比较满意的)利用实验观察结果，室温下固态元素的比热是 $25.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$量级(Dulong 和 Petit 的规则)，以及第一个相变温度时它们的比热大约是 $30.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。假设比热在两温度之间是线性变化。已发现许多无机物和金属间化合物都遵循这种规则。对化合物来说，当然这两个数值必须由一个克分子化合物中包含所组成元素的克分子数相乘后得到。第二种方法是用一种理想的混合物公式，根据组成物克分子分数的比热相加(Neumann 和 Kopp 的规则)。这种方法忽略了某种附加比热(ΔC_p)的事实，附加比热是由各组成物相互结合形成一种化合物时产生的。如果从另外热化学数据可以决定或估计 ΔC_p，这样就可以把它加进从 Neumann 和 Kopp 规则得到的结果中，而得到化合物比热的更好估计值。Chiotti 和 Kateley(1969)从测量两个温度下化合物的形成热，确定了 UAl_4，UAl_3 和 UAl_2 的附加比热分别是 31.5，5.46 和 $9.73\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。虽然他们对较高温度数据的解释不能完全令人信服，但他们的数据可作为 ΔC_p 的上限值。

由室温至铝的熔点(933.45K)下 U 和 Al 的比热可用公式(2-9)和(2-10)表达(温度为 K，比热为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)：

$$C_p(\text{Al}) = 17.49 + 3.292\times10^{-2}T - 4.098\times10^{-5}T^2 - 2.522\times10^{-8}T^3 \tag{2-9}$$

$$C_p(\text{U}) = 26.92 - 2.502\times10^{-3}T + 2.656\times10^{-5}T^2 - 7.699\times10^{4}T^{-2} \tag{2-10}$$

式(2-9)是拟合由 Chase 等(1986)汇编的数据导出，公式(2-10)来自 Oetting 等(1976)。

• p.58 •

我们没有找到三种铀铝化合物热容的测量数值。Barin 等(1977)似乎用了上述第一种方法的某种修正导出了公式(2-11a)，(2-12a)和(2-13a)，因为与温度间存在线性的变化关系。无法确定是否他们假设了 UAl_4 中的缺陷结构。公式(2-11b)、(2-12b)和(2-13b)是根据式(2-9)，(2-10)用 Neumann 和 Kopp 的规则导出，其附加比热数值由 Chiotti 和 Kateley

(1969)确定。

$$C_p(UAl_2) = 75.31 + 1.046 \times 10^{-2}T \tag{2-11a}$$

$$C_p(UAl_2) = 71.634 + 6.333 \times 10^{-2}T - 5.540 \times 10^{-5}T^2 + 5.044 \times 10^{-8}T^3 - 7.699 \times 10^4 T^{-2} \tag{2-11b}$$

$$C_p(UAl_3) = 100.42 + 1.339 \times 10^{-2}T \tag{2-12a}$$

$$C_p(UAl_3) = 84.853 + 9.627 \times 10^{-2}T - 9.637 \times 10^{-5}T^2 + 7.565 \times 10^{-8}T^3 - 7.699 \times 10^4 T^{-2} \tag{2-12b}$$

$$C_p(UAl_4) = 119.24 + 3.347 \times 10^{-2}T \tag{2-13a}$$

$$C_p(UAl_4) = 124.39 + 1.296 \times 10^{-1}T - 1.412 \times 10^{-4}T^2 + 1.009 \times 10^{-7}T^3 - 6.567 \times 10^4 T^{-2} \tag{2-13b}$$

式(2-11b)到(2-13b)给出的热容和温度系数比公式(2-11a)到(2-13a)给出的更大。例如对 UAl_2，UAl_3 和 UAl_4 在 300K 的比热分别大 10%、2%和 18%，在 900K 的比热分别大 42%，32%和 34%。由于没有实测数据，无法确定哪种方法的估计值更正确。一方面铀在第一次相变温度(942K)的比热比 Barin 等(1977)在导出公式(2-11a)至(2-13a)所用的值约大 50%。另一方面 Chiotti 和 Kateley(1969)得出的附加比热可能太大，或者附加比热在所有温度时并不相同。

如果不同组成物(Al、UAl_4、UAl_3)的重量份额已知或能假设，应用理想混合物公式能够求出 Al－U 合金的比热。例如假设所有的 U 都以 UAl_4 存在，这对铀含量高达 30wt.%的合金是一个合适的假设，比热可由下式求出：

$$C_p(W_u) = \left(\frac{W_u}{W_f}\right) C_p(UAl_4) + \left(1 - \frac{W_u}{W_f}\right) C_p(Al) \tag{2-14}$$

式中，$W_f = 0.651$，所有 C_p 单位是 $J \cdot g^{-1} \cdot K$。

Barin 和 Knacke(1973)对 U_3O_8(298－900K)、UO_2(298－1500K)和 U_4O_9(298－900K)的比热给出了以下的关系：

$$C_p(U_3O_8) = 282.4 + 3.694 \times 10^{-2}T - 4.996 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-15}$$

$$C_p(UO_2) = 80.33 + 6.778 \times 10^{-3}T - 1.657 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-16}$$

$$C_p(U_4O_9) = 356.5 + 3.544 \times 10^{-2}T - 6.640 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-17}$$

从拟合 Shimizu(1965)测量正化学比 U_3Si(320－700K)和 U－6.1wt%Si 合金(340－973K)比热数据我们导出了 U_3Si_2[公式(2-18a)]和 U_3Si[公式(2-19a)]比热的表达式。Barin 等(1977)给出 U_3Si_2[式(2-18b)]，U_3Si[式(2-19b)]和 USi[公式(2-20)]估计的关系式：

• p. 59 •

$$C_p(U_3Si_2) = 132 + 8.0 \times 10^{-2}T \tag{2-18a}$$

$$C_p(U_3Si_2) = 169.4 + 2.43 \times 10^{-3}T - 3.519 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-18b}$$

$$C_p(U_3Si) = 123 - 1.4 \times 10^{-2}T \tag{2-19a}$$

$$C_p(U_3Si) = 145.1 - 3.14 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-19b}$$

$$C_p(USi) = 64.56 + 1.63 \times 10^{-3}T - 1.301 \times 10^6 T^{-2} \tag{2-20}$$

式(2-18a)和(2-19a)是由实验测量数据导出，由这两公式得出室温的 C_p 比由公式

(2-18b)和(2-19b)得出的大 15%—19%。在 400—900K 范围内，由公式(2-18a)得出的 C_p 比由公式(2-18b)得出的大 10%—22%。在相同温度范围内，由公式(2-19a)和(2-19b)得出的 C_p 相差在±4%以内。

如果用这些比热关系式分析的结果对比热值的差异是敏感的话，有必要对这些比热的关系式作进一步的评估，或者最好是进行测量。

含有 UAl_x、U_3O_8 或 U_3Si_2 的弥散燃料芯体的比热，能够用与计算 Al—U 合金比热同样的方法[公式(2-14)]，即用理想混合物公式计算：

$$C_p(W_m) = \sum_i \frac{W_{mi}}{W_{ft}} C_p(\text{fueli}) + \left[1 - \sum_i \frac{W_{mi}}{W_{ft}}\right] C_p(\text{Al}) \qquad (2\text{-}21)$$

式中，$\sum$ 是对所有燃料相求和，C_p 的单位是 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$。由于铝比任何燃料相的比热都大，所以燃料芯体的重量热容随铀密度的增加而降低。但容积比热大致保持恒值，因为燃料芯体的密度随铀含量增加而增加。例如室温时 $\rho_u = 1.3Mg(U) \cdot m^{-3}$ 的 U_3Si_2—Al 芯体的热容是$[3.78Mg(U) \cdot m^{-3}] \cdot (0.643J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}) = 2.43MJ \cdot m^{-3}K^{-1}$，$\rho_u = 4.98Mg(U) \cdot m^{-3}$的芯体是$[6.52Mg(U) \cdot m^{-3}] \cdot (0.347J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}) = 2.26MJ \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$。

2.5.2 热导

弥散燃料的热导取决于各组成物的热导和这些组成物(包括孔隙)在芯体中如何分布，还取决于弥散颗粒间的热阻。各种组成物的热导列于表 2-2 中，各种燃料化合物的热导相互间很接近，但比铝小许多。

• p. 60 •

2.5.2.1 Al—U 合金

图 2-4 给出了含铀量不同的铸造合金和经过热处理合金的热导[由 Jones 等(1963)测量]。研究它们的显微组织(2.2.1 节中讨论过)表明，21.43wt%U 的合金在铸造条件下几乎全部是 Al 和 UAl_4 层状的共晶组织，这是造成热导在该处显著下降的原因。热处理使 UAl_4 成球化颗粒，这样通过周围的铝形成了更多有效的热通道。当含铀量超过 30wt%，铸造合金中将明显含有 UAl_3。当在 620℃加热足够长的时间，UAl_3 和 Al 发生反应生成 UAl_4，减少了能传导热的 Al 量。Saller(1956)给出过在 200—400℃温度间，纯 Al 和 U 的热导随温度增加而增加，而 Al—U 合金的热导是随温度增加而降低。在这个温度范围内，对含 U12.5，22.7 和 30.5wt.%合金热导的相对降低量分别是 2.2，5.4 和 2.0%。

表 2-2 在室温时各种燃料芯体组成物的热导率

组成物	热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	备　注
Al	224	a
UAl_3	8—15	b
UAl_4	4—8	c
U_3O_8	18—23	d
U_3Si	15	e
U_3Si_2	15	e

[a]该数据是由测量 Al—U 合金和粉末冶金的燃料芯体热导外推得出，它比纯铝的热导低～5%。

[b]比较低的数据是由 Jones 等(1963)从 Al—U 合金燃料的数据推导出，以及 Nazare 等(1970，1975)从 UAl_3 弥散体的数据推导出。比较高的数据是由 Hobbins(1973)从测量 UAl_x 弥散体的热导推导出。

[c]较低的数据是由 Jesse 等(1971)从 UAl_4 弥散体的数据导出，较高的数据是由 Jones 等(1963)从 Al—U 合金燃料的数据导出。

[d]Hobbins(1973)从测量 U_3O_8 弥散体的数据导出。

[e]Samoilov 等(1965，pp. 55—56)。

Billington(1956)发现含 5.7wt%—17.2wt%U 的 Al—U 合金经辐照后会引起电阻

和热阻的显著增加——15wt%U 的合金在大约 30%铀原子发生裂变后，分别大约增加 78%和 46%。电阻的变化似乎是显微组织的影响，而热阻的变化则不是。热阻这样大的变化表明基体铝的相当部分遭到了裂变碎片的损伤。

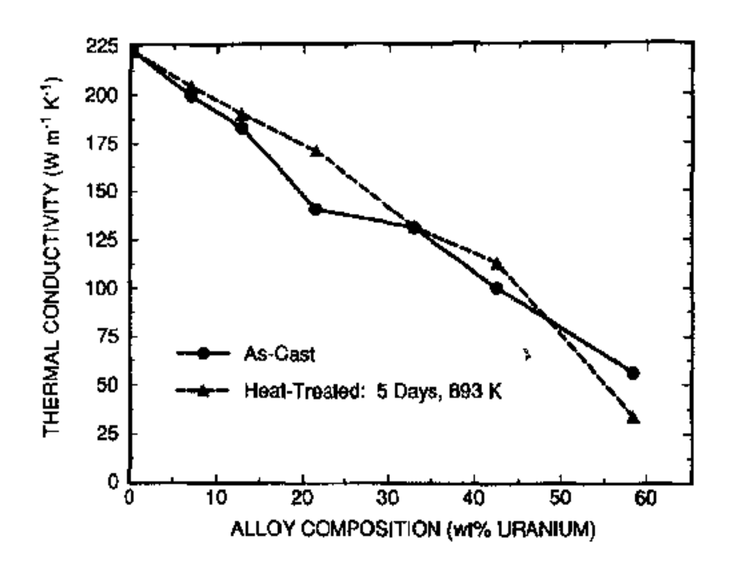


图 2-4 成分对铸造和热处理 Al—U 合金在 65℃时热导的影响

2.5.2.2 *粉末冶金的燃料*

由于铀的铝化物、硅化物和氧化物的热导都比铝的低很多，弥散芯体的热导随着铝基体体积份额的减少而单调下降，也就是随燃料相和空洞体积份额的增加而下降。弥散燃料芯体热导曲线的形状与芯体的显微组织密切相关。

· p. 61 ·

在 RERTR 计划执行时，测量过用轧制方法制造不同弥散燃料板的热导，它们燃料相的体积份额都很高，有 U_3O_8（Copeland 和 Martin，1982），U_3Si_2 和 U_3Si（Williams 等，1988）。这些数据与少数几个 UAl_x 弥散体的数据，以及低装载 U_3O_8 弥散体的数据（Hobbins 在 INEL 和 McElroy 在 ORNL 得到但未发表）画在图 2-5 中。在燃料加空洞的体积份额较低时，热导与 Al 基体的体积份额成比例关系。下降速率较快的部分可能是由于基体中 Al 颗粒接触不完好所引起。在某些装载情况下芯体的显微组织会发生变化，连续的 Al 通道被切断而导致热导快速下降。在燃料体积装载量足够高时，事实上燃料成为连续的基体，由于燃料颗粒与 Al 或者燃料颗粒之间并不是很好的热接触而成为空洞，这时的热导可降至低于燃料自身的热导。

图 2-5 中的曲线并不是数据的数学拟合。曲线形状发生转折区对应的燃料加空洞体积份额并不确定，因为缺乏这部分的数据。U_3O_8—Al 燃料的热导相对地比 U_3Si_2—Al 的低，这可以用它们各自的显微组织不同来解释。如前所述，U_3O_8 颗粒比 U_3Si_2 颗粒更易破碎，轧制时 U_3O_8 颗粒倾向于层状分布，而不是随机的弥散分布（这种现象称为条带状），U_3O_8 高度集中形成层状后，成为热流的阻挡层。图中也给出了少数几个 UAl_x— Al 弥散体的数据。因为没有充分理由说明 UAl_x—Al 的热导会比 U_3O_8—Al 的明显低，可以推测这

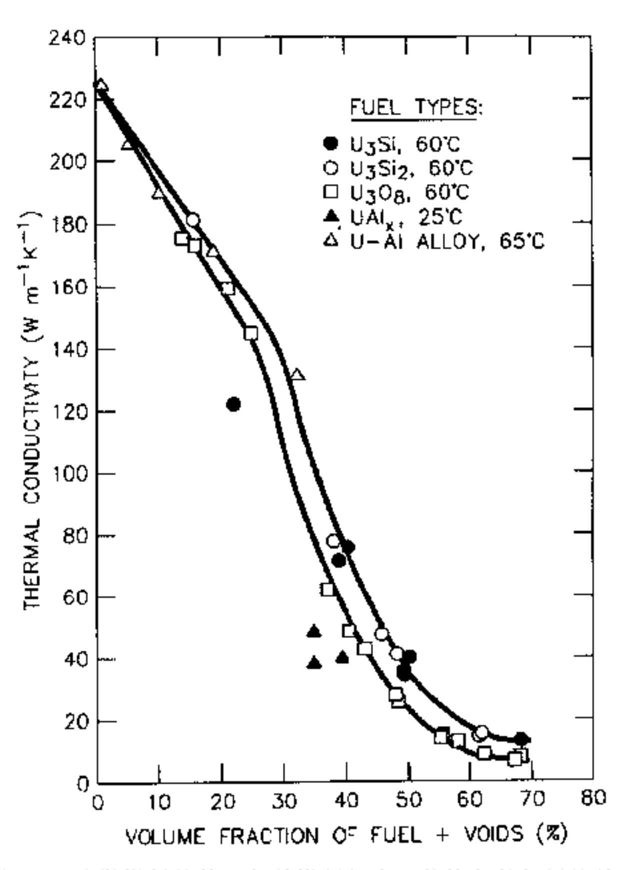


图 2-5　弥散燃料的热导与其燃料加空洞的体积份额间的关系

些数据可能有错误。事实上，在早期汇编热导数据时，Stahl(1982)认为这批特殊的试样并未充分描述，测量系统也未很好标定。UAl_x 弥散体应与 U_3Si_2 弥散体相似，因为它们在其它方面也有许多相似处。由于 UAl_x 颗粒在制造弥散体时比 U_3Si_2 颗粒更易碎裂，它的热导可能会稍为低一些。因此，UAl_x 弥散体可以采用 U_3O_8 弥散体的数据。

• p. 62 •

还没有关于辐照影响粉末冶金燃料芯体热导方面的数据。图 2-5 中的数据提示了热导可能因空洞尺寸的减小和燃料颗粒受辐照时的肿胀和烧结而变化(见 2.8.2.3 节)。因此，从几何效应考虑，当辐照促进烧结发生时，热导开始时可能增加，尤其是如果平面空洞的部分被消除后。当辐照继续进行，由于基体铝与燃料(U_3O_8 和 UAl_x)发生反应，以及燃料颗粒辐照肿胀引起应力导致的蠕变都可以使铝基体的量减少。这样，如像在 2.5.2.1 节中讨论的 Al—U 合金燃料，由于裂变碎片的损伤会导致热导下降。要估计辐照损伤效应的量级，目前还没有充分的数据。如果弥散燃料热导的大小是燃料板设计的重要参数，那么选用比较保守的低的热导数据，或者测量辐照过原型燃料样品的热导。

2.5.2.3　热膨胀系数

Al 和含 U 量不同的 Al—U 合金的平均线热膨胀系数列于表 2-3 中。随着 U 含量增加热膨胀系数减少。Thurber 和 Beaver(1959)的数据始终比 Saller(1956)的大。这两组数据的平均值对反应堆设计计算可能是最合适的。

表 2-3　Al—U 合金平均线热膨胀系数

温度范围	平均线热膨胀系数(10^{-6}℃$^{-1}$)					
(℃)	0wt%U[a,b]	12.5wt%U[c]	18wt%U[b]	22.7wt%U[c]	30.5wt%U[c]	48wt%U[b,d]
20—100	23.2	20.0	22.5	20.0	19.4	20.4
20—100	24.3	21.1	23.5	21.2	20.8	21.1
20—300	25.4	22.1	24.5	21.9	21.3	21.7
20—400	26.4	23.1	25.5	22.5	21.6	22.1
20—500	27.5	23.5	26.5	22.7	22.1	22.4
100—500	28.4	24.4	27.3	23.2	22.6	22.8

[a] 1100Al；[b] Thurber 和 Beawer(1959)；[c] Saller(1956)；[d] 含 3wt%Si。

• p. 63 •

还没有测量通常轧制或挤压方法制造的弥散燃料芯体的热膨胀系数数据。由于 Al 的膨胀系数比铀的铝化物(～16×10^{-6})、铀的氧化物(～9×10^{-6})和铀的硅化物(～15×10^{-6})大 1.5—3 倍，因此认为(Stahl，1982)弥散体的热膨胀基本上受 Al 基体的膨胀所支配。但是，Nazare 等(1975)进行的测量表明，这种认识是不完全正确的。他们测量了压实的 UAl_3—Al 和 UAl_4—Al 样品的线热膨胀系数，后者样品进行过某种热处理(未作说明)，因此，可以认为这样品与 UAl_4—Al 燃料芯体相似。热膨胀系数随燃料相体积份额的增加而降低，数据基本上与计算结果符合，计算模型是基于连续相(Al)的热膨胀再加上弥散颗粒的弹性制约。燃料量对膨胀系数的影响表明，燃料颗粒与基体间的结合并不会因 Al 和燃料膨胀系数的不匹配而受破坏。因此，铝化物弥散燃料的热膨胀系数应与 Al—U 合金的相似。Nazare 测量的数据和合金的数据都表明，在燃料含量低的范围内，膨胀系数的降低比模型给出的要大。

即使 U_3Si_2 与 Al 间的反应不如 UAl_x 的那样快，U_3Si_2 燃料颗粒与基体间的结合仍很好。U_3Si_2—Al 弥散体的线热膨胀系数随燃料相的增加也有一些降低。在 U_3O_8—Al 弥散燃料管或板中，氧化物相与 Al 之间只有很小或没有机械结合，U_3O_8—Al 燃料芯体的线热膨胀系数基本上是 Al 基体的。

必须注意到包壳与芯体是相互结合的，在任何热膨胀时包壳将起很大的作用。

2.6　力 学 性 能

Saller(1956)，Gimple 和 Huntoon(1957)测量了铀含量不同的 Al—U 合金在未经辐照和不同温度下的力学性能(拉伸强度、屈服强度、延伸率、断面收缩率和硬度)。合金经过热的或冷的加工后，都使强度增加和塑性降低。拉伸强度似乎不取决于加工的方法，但轧制和锻制的样品具有不同的屈服强度和延伸率。Gimple 和 Huntoon(1957)测量热轧合金的数据画于图 2-6 中。

燃料管或燃料板的力学性能当然会受到包壳性能的影响。Gibson 和 Shupe(1962)，Gibson 和 Francis(1962)、Graber(1963)，Martin 和 Weir(1964)和 Dittmer(1969)报道过未辐照和辐照后弥散燃料板的力学性能。辐照以及温度对弥散燃料板及几种包壳合金拉伸强度的影响表示在图 2-7 和 2-8 中。Graber(1963)发现在室温和 93℃试验时，燃料板的强

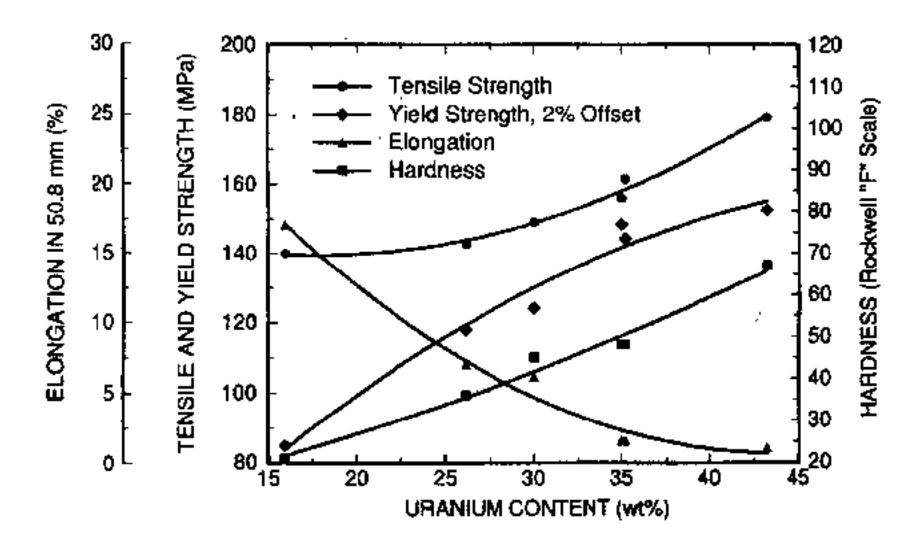


图 2-6 成分对热轧 Al—U 合金力学性能的影响

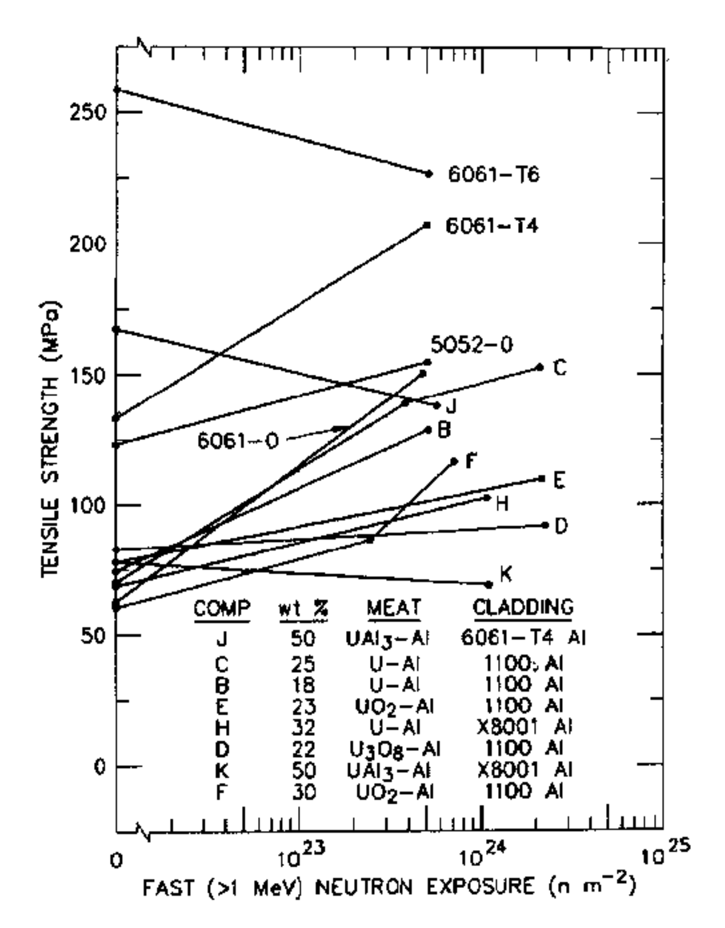


图 2-7 Al—U 合金和 UAl_x 弥散燃料板和包壳材料的短期
(<30min,204℃)高温拉伸强度随快中子注量的变化(Graber,1963)

度随辐照的变化主要决定于包壳材料的类型，而在 204 C试验时，燃料板的强度决定于包壳材料和燃料相的含量两方面。

• p. 64 •

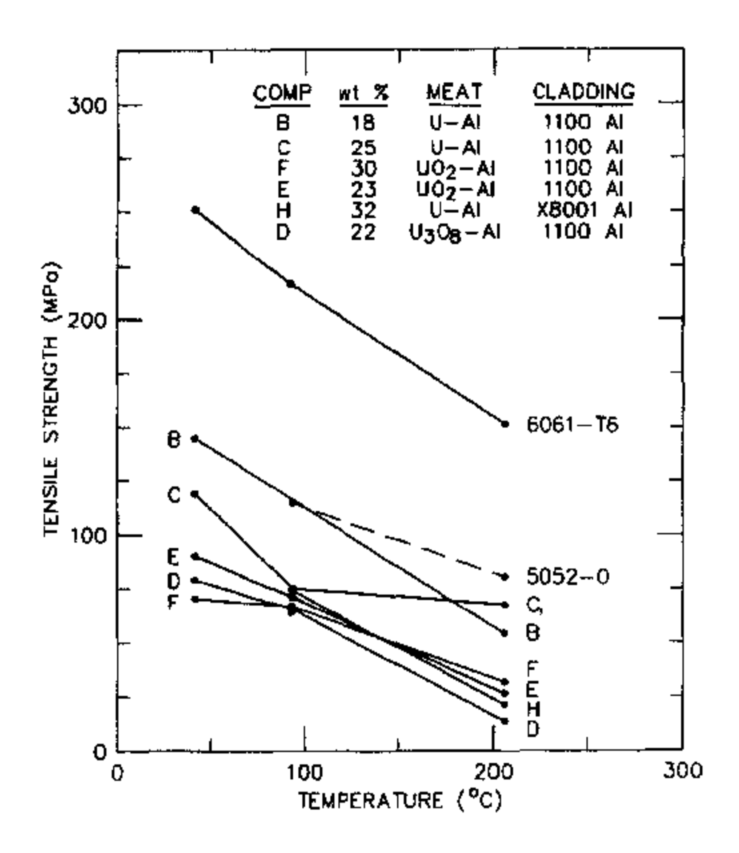


图 2-8 辐照至 5×10^{23}($>$1MeV)nm^{-2}时 Al－U 合金、U_3O_8 弥散燃料板和包壳材料拉伸强度随温度的变化(Graber，1963)

Dittmer(1969)测量了 UAl_x－Al 弥散燃料板的压缩屈服强度。ETR(35wt%UAl_x 和 0.1wt%天然 B_4C、以 1100-H12Al 合金作包壳)和 ATR(51wt%UAl_x 和 0.19wt%天然 B_4C，以 6061-OAl 合金作包壳)的成分都作了测量。经过高度冷加工的 ETR 燃料板在辐照时强度下降，而退火的 ATR 板强度增加。图 2-9 和 2-10 是从未辐照和辐照后(0.2×10^{27}到 $1.4\times10^{27}fm^{-3}$)ATR 型燃料板得到的数据。

• p. 65 •

表 2-4 中列出了 Martin 和 Weir(1964)测量 33wt%U_3O_8 弥散在 8001Al 基体中，以 8001Al 为包壳的燃料板的力学性能。弥散燃料板的动态模量也列于其中。从含有 29 至 50wt%U_3O_8 以 8001Al 为包壳挤压的燃料管上切下的试样，Peacock(1990a)对它们进行了拉伸试验。室温下的强度和延伸率大约只有燃料含量相同燃料板的 73%。在大约 46wt%U_3O_8 含量时，挤压管的强度发生突然下降，无疑这是由于 Al 基体的连续性被破坏所致。在这种含量下，燃料加空洞大约占 32vol%，这与 U_3O_8－Al 燃料的热导开始偏离线性下降对应的体积份额大约相同。

• p. 66 •

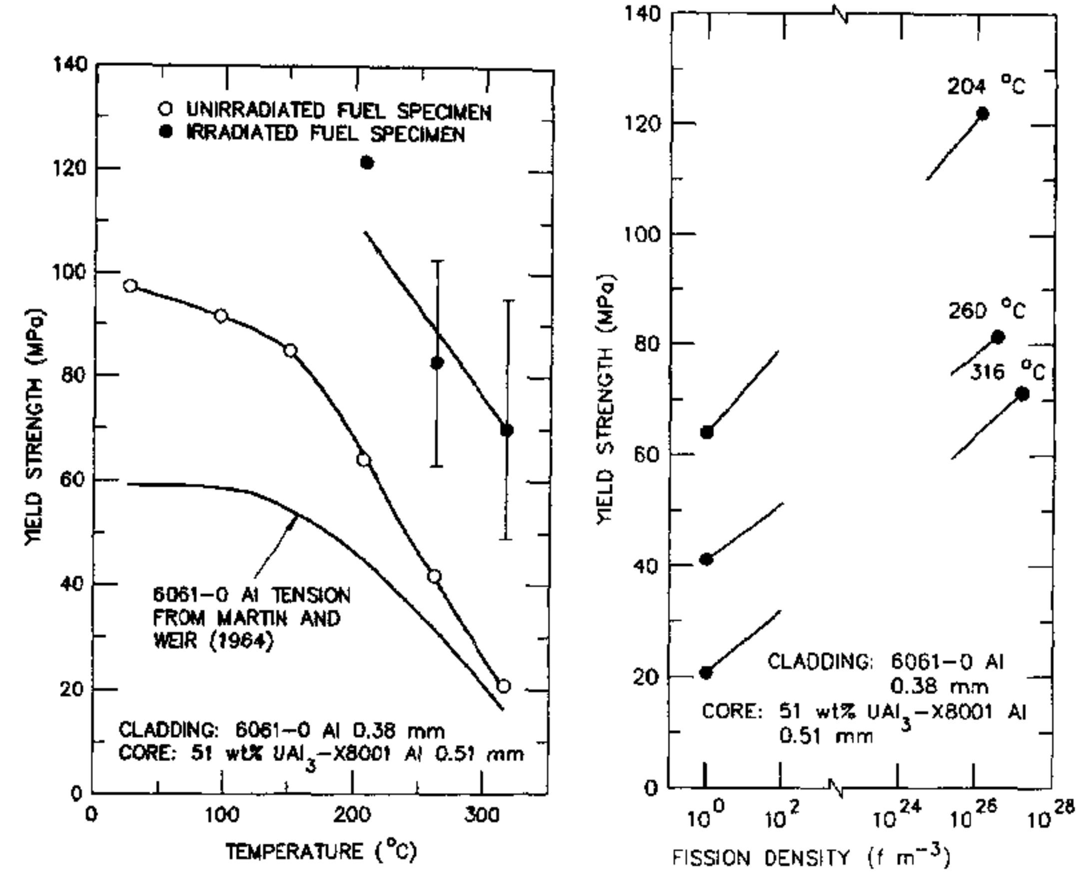


图 2-9 未辐照和辐照后 51wt%UAl_3 弥散燃料板的压缩屈服强度与温度间的关系(Dittmer,1969)

图 2-10 未辐照和辐照后 51wt%UAl_x 弥散燃料板的压缩屈服强度与裂变密度间的关系(Dittmer,1969)

表 2-4 33wt.%U_3O_8 弥散燃料板的力学性能(Martin 和 Meir,1964)

测试温度 (℃)	屈服强度 (MPa)	极限拉伸强度 (MPa)	断裂时的延伸率 (%)	动态模量 ($\times 10^3$MPa)
21	131.0	151.7	6.8	64
93	/	/	/	61
149	67.6	70.4	8.6	59
204	60.6	61.0	5.0	56
260	49.2	50.3	6.8	/
316	/	/	/	52

在 RERTR 计划发展 U_3Si_2－Al 弥散燃料的过程中,没有对它的力学性能作过测量。但它的性能应与 UAl_x－Al 弥散体的相似,因为两种燃料颗粒都与 Al 有结合。由于 UAl_x 颗粒比 U_3Si_2 颗粒更易断裂,U_3Si_2 弥散体燃料的强度可能比 UAl_x 弥散体燃料的更强一些。

2.7 化学性能

2.7.1 燃料与Al之间的反应

本报告中所讨论的燃料化合物，除UAl_4外，与Al的反应都是放热反应。在基体或包壳的熔点以下，这种反应是由扩散控制，因此进展十分缓慢。在U_3Si_2-Al和U_3O_8-Al系统中，当有熔化铝存在时，可使反应速率增加2至3个数量级。

• p. 67 •

2.7.1.1 在铝熔点以下温度时的反应

两种较高密度的铝化物与Al反应生成低一级密度的化合物，如果有足够的铝存在，UAl_2和UAl_3最终都会转变成UAl_4。这些反应都是放热的。Chiotti和Kateley(1969)利用生成热确定反应热：对UAl_2、UAl_3和UAl_4分别是−92.5，−108.4和−124.7kJ • mol^{-1}。Al与UAl_2的反应比与UAl_3的反应快得多。Thümmler等(1969)和Gregg等(1967)用高温试样台的金相方法研究了反应过程。后者发现UAl_3-Al间的反应速率在525℃以上增加很快。Miller和Beeston(1986)研究了弥散燃料板制造过程中UAl_2相的不稳定性，他们的结果列于表2-5中。在260℃时，即使发生反应也是很少，但在488−496℃经轧制和起泡退火加热3h后，大部分UAl_2转变成UAl_3。只有很少的UAl_3会转变成UAl_4，这与Gregg等(1967)报告的结果一致。

表2-5 制造燃料板的过程中UAl_2相的不稳定性

热处理	铝化物相的相对量		
	UAl_2	UAl_3	UAl_4
压型后	71	28	1
除气后(260℃，5h)	74	25	1
除气加热轧（488℃，2h)	35	60	5
除气加热轧加起泡退火（496℃，1h)	20	75	5

在板型燃料加工温度(485−500℃)下，U_3Si_2与Al的反应是非常慢的。在600℃以上与6061Al包壳间的反应相当快，但这更可能是由于包壳的部分熔化(固相线是582℃)。现在还没有得到反应开始加快的温度。反应产物是$U(Al \cdot Si)_3$，在UAl_3的化学式中Si替代了某些Al原子。Zelenzy(1964)发现U_3Si在600℃24h以内完全转换成$U(Al \cdot Si)_3$。

Marra和Peacock(1989)最近广泛研究了U_3O_8与Al在低温反应时的速率和本质。反应十分复杂，可形成数种反应产物，包括U_4O_9，UO_2、Al_2O_3和UAl_x。他们发现大约有50%初始的U_3O_8在制造燃料管的过程中会转换成U_4O_9。

辐照加速扩散速率，因此也加快上面讨论的反应过程。即使辐照温度只有60−200℃，经过深度辐照的UAl_x和U_3O_8弥散燃料通常几乎完全发生反应。Graber(1964)发现在相对低的中子注量率($1\times10^{18}nm^{-1} \cdot s^{-1}$)和低温(65℃和更低的温度)下，即使高燃耗时，$U_3O_8$与Al间的反应并未进行完全。但是在注量率为$2.5\times10^{18}nm^{-1} \cdot s^{-1}$和温度为204℃时，发生了完全的反应。在这种条件下经过辐照至$1.0\times10^{27}fm^{-3}$，44wt%U_3O_8燃料

板芯体中的燃料体积分数将由制造时的20vol%增加至70vol%。相反的情况是,即使经过400d的辐照,U_3Si_2与Al之间只发生了很少的反应(见2.8.2.3节)。

· p. 68 ·

2.7.1.2 高温,放热反应

温度达到基体中铝或包壳熔化温度时,与铀的氧化物或铀的硅化物燃料颗料相接触的铝会很块输送至反应界面前沿,反应速率也大大加快。在包壳固相线以上的温度下,反应变得很快。因此,这种反应曾被认为是用U_3O_8或U_3Si_2弥散燃料的反应堆的潜在安全问题。

U_3O_8-Al

为说明和了解铀的氧化物与铝在高温的放热反应,已进行过不少试验工作(Fleming和Johnson,1963a,b;Baker等,1964;Baker和Bingle,1964;Pasto等,1982;Peacock,1983a,b;Gray和Peacock,1989;Marra和Peacock,1990)。Snelgrove(1992)对文献中关于U_3O_8-Al反应问题作了评述,谈到了反应本质,起始温度,能量释放速率和释放量,自蔓延的潜力,以及燃料燃耗的影响。评述的总结如下。

试验样品是U_3O_8和铝粉混合后冷压成型的小片,或者是制造成的燃料板或燃料管的小片。因为热轧(或热挤)和退火能促使U_3O_8颗粒和铝之间的紧密接触和化学反应,燃料板芯体内部的情况与U_3O_8和铝粉混合冷压制的可以明显不同。因此,从制造燃料取样得到的结果更具典型性。一般来说,采用过两种测量技术:在炉子内加热并用热电偶或光学高温计测温;和差热分析(DTA)。用X射线衍射(XRD),电子探针分析或定量化学分析确定反应产物。

根据在Georgia Tech(GT)用冷压样品所做的实验和用XRD对反应产物分析的结果,Fleming和Johnson(1963a,b)认为反应发生在两个阶段:首先是从649℃开始比较慢的从U_3O_8还原成UO_2,接着是UO_2较快地还原成一种或多种铀的铝化物,这种反应开始于816至1066℃之间。反应方程如下:

$$U_3O_8 + \frac{4}{3}Al \longrightarrow 3UO_2 + \frac{2}{3}Al_2O_3 \tag{1}$$

$$UO_2 + \left(\frac{4}{3} + x\right)Al \longrightarrow UAl_x + \frac{2}{3}Al_2O_3 \tag{2}$$

式中,UAl_x表示一种或多种铀的铝化物(UAl_2、UAl_3或UAl_4)。他们发现在含U_3O_8高的弥散体中反应产物是α-Al_2O_3,UO_2,UAl_2和UAl_3;在含U_3O_8低的弥散体中反应产物是α-Al_2O_3,UO_2,UAl_3和UAl_4。这些反应产物的含量未作定量测定,但无剩余的U_3O_8和Al存在。Baker等(1964)的数据基本上与GT数据一致——存在氧化物和铝化物,UO_2和Al_2O_3的量大致相等。

Pasto等(1982)在ORNL用XRD测定了反应产物的存在情况,所用样品是含50wt.%U_3O_8经冷压成型,并经过DTA,依次达到725,1250和1350℃。他们发现经过每次DTA后仍然存在U_3O_8,表明反应不完全。Al_2O_3出现在1250℃分析后,UO_2和UAl_2出现在1350℃分析后。虽然未发现UAl_3有些奇怪,但这些定性的数据与反应式(1)和(2)符

合。显然，热的生成速率很低，或者样品的尺寸很小(数十毫克 U_3O_8，而 GT 试验是几克 U_3O_8)，这样的样品或许没有达到完全反应需要的温度，或者没有保持足够长的时间。

• p. 69 •

最近 Marra 和 Peacock(1990)在 SRL 用 XRD 方法进行了有意义的测定工作，在制造过程中 U_3O_8 的大部分转换成 U_4O_9，反应式是

$$U_3O_8 + \frac{5}{6}Al \longrightarrow \frac{3}{4}U_4O_9 + \frac{5}{12}Al_2O_3 \tag{3}$$

U_4O_9 又能够与剩下的 Al 继续反应

$$U_4O_9 + \frac{2}{3}Al \longrightarrow 4UO_2 + \frac{1}{3}Al_2O_3 \tag{4}$$

他们发现在 Savannah River 的制造过程中有大约 50%的 U_3O_8 转换成 U_4O_9。

反应起始温度的最精确测定是靠 DTA 试验。用冷压紧密试样试验时，第一次放热都一致地出现在低于纯铝熔点 20—40℃时，接着就被 Al 熔化的吸热完全遮盖。Fleming 和 Johnson(1963a，b)认为这是反应(1)的贡献，但现在看来更像是反应(3)的贡献。这种反应甚至开始于更低的温度，但这是扩散控制的固相反应，这种反应太慢以至 DTA 方法无法觉察。在接近 Al 的熔化温度时，接近反应前沿的某些铝将被熔化，反应速率显著增加。从制造好的燃料板上取样作 DTA 试验时，低温放热并未观察到，这是因为在制造过程中相当程度的反应已发生，在剩下 U_3O_8 颗粒的外层生成了反应产物的阻隔层。

下一次放热发生在 850—1000℃之间，尽管 Fleming 和 Johnson(1963a，b)报道过某些试样在 816℃发生反应。在这样宽的范围内，不同研究组得到的结果不完全一致。Fleming 和 Johnson(1963a，b)用冷压紧密试样试验时，大部分起始温度落在 927—982℃之间；Pasto 等(1982)用冷压紧密试样试验时，数据落在 850—880℃之间；而用燃料板试样试验时，落在 872—908℃之间；Gray 和 Peacock(1989)用冷压紧密试样试验时，发现主要能量释放大约在 950℃开始，虽然在大约 850℃也观察到某种小的反应。Fleming 和 Johnson(1963a，b)发现 U_3O_8 颗粒的尺寸有明显的影响，颗粒尺寸 $>149\mu m$ 时的起始温度增高至 1066℃，在研究的范围内(74.5—85.4wt.%U_3O_8)，起始温度随铀含量增加而增高。

Pasto 等(1982)用冷压紧密试样或燃料板试样试验时，发现在多数情况下，但不是所有情况下，有一个或多个放热起始于 1150—1250℃范围内。这些高温放热从时间上能够与靠近 900℃发生的放热区分开(相隔数十分钟)。这种反应的本质还未被确定。其它的 DTA 试验还未报道过这种反应，或者是因为试验时样品温度太低，也或者是升温太快，这两个反应在时间上无法区分开。Baker 和 Bingle(1964)在 ANL 以及 Peacock(1983a，b)在 SRL 用炉子加热做试验时，从温度与时间的曲线上确实显示了大约开始于 1300℃的放热。在 ANL 实验中，这种反应发生在初始反应的 2—3min 后。

• p. 70 •

Marra 和 Peacock(1990)进行了一系列的 DTA 试验，所用样品为冷压紧密试样并经不同时间退火，使得其中 U_3O_8 不同程度地转换成 U_4O_9. 他们从这组数据推测 U_4O_9—Al 反应的起始温度在 850—900℃范围内，U_3O_8—Al 反应的起始温度在 1150—1200℃范围内。后者结论得到了数据的充分证实。但是有不少试样中含有大量 U_4O_9 却在 1100—1200℃范围内发生反应，这意味着试样中的 U_4O_9 含量并不是支配的因素。

事实上 Aitken(1990)已经推测 Al_2O_3 的同素异构相变可能对引发放热反应起了重要作用。在某些情况下，Al_2O_3 的相变伴随着体积很大的变化，这些相变大约正是发生在观察到放热的那些温度(也就是 $\gamma\rightarrow\theta$ 在 850－900℃，$\delta\rightarrow\alpha$ 在 950℃，以及 $\theta\rightarrow\alpha$ 在 1100－1150℃)，Al_2O_3 在 940－1255℃被 Al 湿润(Samsonov,1978)。因此，Al_2O_3 的阻隔层开裂并导致足够量的熔铝流向反应前沿以维持快速反应的过程。阻隔层的实际破坏温度可能取决于它的厚度，因此也取决于弥散体的温度-时间历史过程。例如，经过长时间加热的样品产生了足够量的 U_4O_9，这时燃料颗粒上可能包覆一层较厚的 Al_2O_3 层，在相变时这层 Al_2O_3 更易开裂，导致较早(较低温度)开始反应。制造过程(轧或挤压)可以在 Al_2O_3 阻隔层上形成随机的裂纹而影响它，也可能产生残余应力而改变放热反应的起始温度。

起始温度的不同表明了 U_3O_8－Al 反应的复杂性。在大多数情况下，放热起始温度在 850－950℃间，这更像是 U_4O_9－Al 或 UO_2－Al，或者它们两者一起反应的结果。起始温度会受到粉末和制造参数以及样品的温度-时间历史的影响。在许多试验中(但不是所有的)观察到高温放热，有的大约开始在 1100℃，有的大约在 1250℃。SRL 的试验表明，这种高温的放热是因为剩余的 U_3O_8 与 Al 反应的结果。

在不同的试验中，放热反应时能量的释放速率和释放量呈现出显著的不同，同样也会因所用试样类型不同所致——冷压紧密试样和从制造成的燃料板上所取试样，有些不同则无疑地是由试样尺寸的巨大差别所造成。

• p. 71 •

Fleming 和 Johnson(1963a、b)用冷压紧密试样观察到称之为“猛烈的”反应，他们用光学高温计测量试样表面温度高达 2300℃，温度上升达到每秒数千度。从他们 DTA 测量相对峰值面积表明，能量的释放随 U_3O_8 含量从 85.4wt%降至 74.5wt%而增加。他们发现能量释放也是 U_3O_8 颗粒尺寸的函数，峰值在 53－74μm 尺寸范围内。Baker 和 Bingle (1964)发现只有把冷压试样在试验前先经过空气中 600℃4h 烧结后，最高点的温度和加热速率才能和 Fleming 和 Johnson 观察到的结果相比。他们认为 Fleming 和 Johnson 试验时采用的缓慢加热可能对试样起到了预烧结的作用。Peacock(1983a,b)观察到样品达到白热，但未观察到任何猛烈反应。所有这些测量都是用冷压紧密样品，其体积从 GT 的大约 1mL 到 SRL 的几乎 14mL。或许 SRL 样品是如此之大，整个试样片的反应要延续一定时间，所以温升较小。应用温度-时间曲线，Peacock(1983a、b)估计了 53wt.%U_3O_8 片试样释放的能量大约是 820kJ·mol^{-1}(U_3O_8)。

Pasto 等(1982)仔细地定量测定了接近 900℃放热时的能量释放。由于他们的测量仪器只作了到 1100℃的标定，不能测定高温放热时的能量释放。含有 79wt%U_3O_8 冷压紧密试样的结果是 85±5kJ·mol^{-1}(U_3O_8)。他们的 XRD 结果表明，相当数量的 U_3O_8 并未转换成 U_4O_9 或 UO_2，所以大部分能量会在高温放热时释放，这与他们发表的差热分析图相符合。他们用大约含 44wt%U_3O_8 的燃料板试样的测定结果是 461±239kJ·mol^{-1}(U_3O_8)，用大约含 33wt%U_3O_8 燃料和包壳混合试样测定结果是 182±46kJ·mol^{-1}(U_3O_8)。差热分析图上同样也表明相当数量的能量可能会在高温放热时释放，尤其是对 33wt%U_3O_8 的试样。含大约 44wt%U_3O_8 试样的一些单独测定值分布在 237 至 672kJ·mol^{-1}(U_3O_8)范围内。按摩尔计算，这两组测定应该给出相同的结果。这些差异还没有被认识，但确实存在，这再一次表明反应过程的复杂性。ORNL 和 SRL 的研究小组用全尺寸

的小燃料板或者从燃料管上切取相似尺寸的样品，放在炉子内以缓慢和快速两种方式加热，最高炉温分别达到1405℃和1375℃。虽然测出了放热反应，但热量相当小，表明没有较大的剧烈作用。

Fleming 和 Johson(1963a,b)虽然没有进行绝对值的测定，但计算过联合反应式(1)和(2)可能释放的最大热量是 $1566kJ \cdot mol^{-1}(U_3O_8)$；应用最近的热化学数据计算，这个值降至 $1271kJ \cdot mol^{-1}$。表2-6中列出了这些反应组成化合物的生成热的推荐值。表2-7中列出了在反应(1)至(4)中反应物以正化学比混合时计算出的反应热。由于在有意义的温度范围内，反应热的变化并不大，所以只采用了室温的数值，而不需要确定用在哪一温度。

表2-6 为计算 U_3O_8－Al 反应时能量释放而推荐的生成热数值

化合物	生成热 $(kJ \cdot mol^{-1})$
UO_2	−1085.0[a]
U_3O_8	−3574.8[a]
U_4O_9	−4512.0[a]
UAl_2	−92.5[b]
UAl_3	−108.4[b]
UAl_4	−124.7[b]
Al_2O_3	−1676.8[c]

[a]Cordfunke and Konings(1990)；[b]Chiotti and Kateley(1969)；[c]Samsonov(1982).

表2-7 对 U_3O_8－Al 反应时可能的一些反应阶段计算的反应热

反应式序号	U_yO_z[a]的量(wt%)	反应热[b] $(kJ \cdot mol^{-1} of\ U_yO_z)$
(3)	97.4	507.9
(4)	98.4	386.9
(1)	95.9	798.1
(2),x=2	73.4	125.4
(2),x=3	68.5	141.3
(2),x=4	64.3	157.6

[a]正化学比的混合物；[b]用表2-6中的生成热。

用表2-7中的反应热，对含53wt% U_3O_8 混合物在完全反应时释放出最大的能量是 $1048kJ \cdot mol^{-1}(U_3O_8)$。SRL 研究小组从温度-时间曲线上估计的值是 $820kJ \cdot mol^{-1}$，这是计算值的78%。考虑到一部分 U_3O_8 将在升温时发生转化反应，这个测量值与计算值是相当符合的。

• p.71 •

由于反应过程的复杂性，以及起始温度和能量释放都取决于燃料制造的细节和温度-时间的历史过程，所以很难精确估计 U_3O_8－Al 反应时能量的释放量和释放速率。用燃料板或管进行测量时表明，反应速率比早期用冷压紧密试样进行的试验要慢得多(发生在数分钟内，而不是数秒或几分之一秒)，但没有定量的数据。

要估计 U_3O_8－Al 反应时能量的释放量只有依靠计算。如果能知道在制造过程中 U_3O_8 转换成 U_4O_9 数量的保守下限值，能量释放的最大值能够相应的减少。保守的估计也可以将能量从不同的放热过程中划分出来得到。当然，最保守的是假设所有的能量是在850℃开始的放热过程中释放。最后，必须估计出能量的释放速率。

在燃料组成物之间的能量反应过程中，主要关心问题之一是这种反应可能播及整个燃料。GT 用冷压试样进行的工作，以及 ANL 用烧结试样进行的工作都表明，在足够多的铀装载时，能量的释放确实很快。冷压紧密试样会产生反应的自蔓延。用燃料板或取自燃料板的样品进行试验时，没有反应发生自蔓延的迹象。Peacock(1990b)将一段燃料管无论是用乙炔焰加热还投入1000℃的铝液中，都不能引发自蔓延的反应。看来 U_3O_8－Al 燃料板中放热反应时能量释放速率是足够慢的，产生的热会很快被耗散，阻止了反应的自蔓延。

• p. 73 •

上面讨论的试验都是用未辐照过的试样。必须考虑燃料的辐照是否可能产生任何比未辐照的燃料更糟的情况。研究辐照后 U_3O_8－Al 弥散燃料显微组织的结果表明，辐照会明显加速 U_3O_8 的反应速度，在高燃耗时，U_3O_8 颗粒已完全发生反应(Copeland 和 Snelgrove，1983)。因此，发生事故时能参与反应的 U_3O_8 量在辐照过程中不断减少。Hofman 对裂变产物在 U_3O_8－Al 反应中可能的影响作了理论研究。如碱土和稀土元素这种裂变产物会形成氧化物。稀土氧化物非常稳定，不可能进行放热反应。因此，燃耗引起的 U_3O_8 减少比任何其它氧化物的增加都重要，烧过的燃料中潜在的能量释放将随燃耗增加而不断下降。

如果裂变产物或者它们的化合物能够降低反应的起始温度，特别是降至铝的熔化温度以下，那么放热反应的后果也会增加。例如，Gray 和 Kerrigan(1978)发现钠的铀酸盐与铝在 350℃反应时释放的热足以引起废燃料芯中的 U_3O_8－Al 反应。在 SRL 进行的许多 DTA 研究表明，碱金属氯化物和碱土氧化物的杂质(＞5wt％)只会轻微改变 U_3O_8－Al 反应的起始温度，铯和铷的铀酸盐在发生裂变后很可能形成。由于它们是在整个 U_3O_8 中形成，所以不会像是以晶体态存在，而晶体态才会引起与 Al 之间发生低温反应。这个结论是基于 Gray 和 Kerrigan(1978)的发现，只有几种钠的铀酸盐晶体中的一种才会与铝在低温下发生反应。裂变产物与铝形成共晶的机会也是很小的。如果包着氧化物燃料颗粒的 Al_2O_3 层，在它破裂之前将氧化物颗粒和熔化铝隔开，这层 Al_2O_3 也会阻止任何裂变产物的化合物与铝之间发生的任何低温反应。

实验证据也指出了在 U_3O_8－Al 弥散燃料中，在低于铝的熔化温度时，要引发一种有力的放热反应的可能性是很小的。在发展 U_3O_8－Al 弥散燃料的 30 年过程中，无数的辐照后起泡退火试验，以及相当数量的裂变产物释放测定已经进行，这些试验的温度达到甚至超过包壳的固相线温度，没有发现任何报告中提到过在试验时发生能量反应的事件。另一方面，由于这些试验是用相当辐照深度的燃料进行，人们不免会争论这是否是因为 U_3O_8 的大量反应后，去除了两种重要反应物质中的一种的结果。但是生成的 UO_2 或 U_4O_9 仍然可以参与反应。

• p. 74 •

因此，可以认为基本的理论和实验证据表明，U_3O_8－Al 反应的起始温度不会受燃料辐照的明显影响，潜在能量的释放随燃耗增加而减少。

总之，对有关 U_3O_8－Al 反应文献的仔细评述表明，这种反应是复杂的，并依赖于许多变量，包括燃料粉末的特性，燃料的制造参数，和燃料板的温度-时间历史。许多放热过程发生在铝的熔化温度以上，并且它们的起始温度十分不同。但是，以燃料板或燃料管为试样时，第一次放热不会发生在低于 850℃是肯定的，尽管该温度已大大高于铝合金包壳的熔化温度。虽然在完全反应后释放的能量还没有确定的测量，但数据已能表明反应发生十分缓慢，并且制造的燃料板释放的能量比早期许多试验时用冷压样品释放的要少。评估 U_3O_8－Al 反应释放的能量对事故后果的可能贡献时，必须依靠计算出的能量释放。但是能量的释放是足够慢的，在燃料板或燃料管中不会发生反应的自蔓延。没有证据去推论辐照后的 U_3O_8－Al 弥散燃料会引起反应温度的降低、或者反应释放能量增加。

对用 U_3O_8－Al 燃料的反应堆发生严重事故的后果评估时，应该考虑放热反应产生

的热源。但是,需要其它一些热源来提高燃料的温度,使其达到反应的起始温度,一般来说,由 U_3O_8—Al 反应提供的附加热不会明显影响事故的后果。

U_3Si_2—Al 和 U_3Si—Al

Domagala 等(1986)测量了以 6061 铝合金为包壳的燃料板中 Al 与 U_3Si 或 U_3Si_2 发生迅速放热反应的起始温度,该温度是 590℃左右。Toft 和 Jensen(1986)也得到了相似的结果。由于这种包壳的固相线温度是 582℃,因此假设包壳的熔化铝与燃料颗粒接触使反应速率开始显著增加。这种解释得到 Nazare(1984)的实验结果支持,他测定的反应起始温在 620℃左右,样品的包壳是 AlMg1 合金,这种合金的固相线温度比 6061 铝合金的高。外部加热到超过开始反应温度数分钟后,大量能量的释放才发生,这现象证明了这种燃料板的反应不会发生自蔓延。事实上,由于 U_3Si_2—Al 放热反应的温度与基体和包壳的熔化温度一致。所以通常表现为纯粹的吸热过程。如像在 U_3O_8—Al 反应中观察到的那样,在 DTA 测定时,U_3Si_2—Al 的反应需要数分钟才能完成。

• p. 75 •

对 32 和 45vol%U_3Si_2 测量得到的能量释放为 269±34 和 234±14kJ • mol^{-1},对 32 和 45vol%U_3Si 的是 360±40 和 281±10kJ • mol^{-1}。每种燃料类型的两个试样在铝与燃料完全反应后应释放出相同的能量。对缓慢的能量释放过程 DTA 方法是不敏感的,这可能是燃料含量不同时测量数值不同的原因。对含 32vol%的样品,在基体中有充足的铝满足完全反应的需要,但是在 45vol%的 U_3Si_2 和 U_3Si 样品中,分别只有需要量的 85%和 56%。完全反应所需的其余铝可以从包壳中得到,但是包壳中的铝必须移动较大的距离后才能参与反应,这种反应速率可能太慢以致无法探测。因此,真实的反应能必须从测量值的外推来决定。推荐值是将 32vol%样品的数值增加 15%。

2.7.2 燃料-水和燃料-蒸汽反应

由于燃料板或燃料管的包壳或制造缺陷,常常会使水与燃料芯体接触。Peacock 和 Frontroth(1989)总结了水或蒸气与 Al—U 合金和 Al 之间反应程度的许多试验结果。用含铀量直到 53wt.%的不同成分合金作了试验,无论合金是否经过辐照,在所有情况下的腐蚀速率都是很小的。许多燃料板或管在反应堆芯中运行时发生破损后的结果,也肯定了这种低的腐蚀速率。1969—1970 年 10 根燃料管在 SRS 反应堆中发生了部分熔化,1970—1971 年有 42 根燃料管的包壳穿孔(Peacock 和 Frontroth,1989)。这些燃料管破损的后果,仅是增加了慢化剂的放射性。Gibson(1967)报道过 MTR 的元件常常在燃料板的端部发生包壳开裂,这种裂纹是由于非结合区在水力或蒸汽压力的作用下发生扩展直到燃料芯体的结果。第一次破损信号是在燃料循环终止前的 9 天,在循环完成时已有大量燃料被暴露,结果表明在存在辐照时的耐腐蚀性也非常好。

虽然还没有得到直接的反应速率数据,但由于燃料已经以氧化物形式存在,U_3O_8—Al 燃料应该具有很好的耐腐蚀性。在 SRS 试验中,两根燃料管破损而没有明显裂变产物释放证实了这一点(Peacock,1990a)。

在 RERTR 计划中,未经辐照铀的硅化物弥散燃料在沸水中具有非常好的耐腐蚀性已被验证(Snelgrove 等,1987)。具有人为缺陷的燃料板在沸水中放置一星期后并没有可

觉察的变化，水中没有发现铀。最近，两种含铀量高并且包壳有缺陷的铀的硅化物燃料板，一种是 U_3Si-Al 燃料(Hofman,1993)，另一种是 $U_3Si-U_3Si_2-Al$ 混合相燃料，在辐照时承受了大范围的腐蚀。在ORR 中辐照 U_3Si-Al 燃料时，辐照过程中并未探测到破损的证据，表明裂变产物的释放量非常少。用金相方法检查破损处可观察到燃料已被氧化。Hofman 后来把有缺陷辐照过的燃料板放于接近沸腾的水中试验，未观察到被腐蚀的证据。因此，结论是辐照时水发生分解放出氧，氧再与燃料发生反应。在 ATR 中用含铀高的 UAl_2-Al 小燃料板试验时也观察到相似的破损，这是由点腐蚀引起的包壳破口(Beeston 等，1984)。因此，在堆外试验时具有好的耐腐蚀性不能保证在辐照时也具有好的耐腐蚀性。

· p. 76 ·

研究了含 17wt%U 的 Al—U 合金的燃料-蒸汽反应，在 1200—1600℃范围内的反应速率，可以用相同的立方速率规则描述，这种规则也用以描述铝-蒸汽在低于 1300℃时的反应(ANL,1964a,b)。对于铀密度更高的 Al—U 合金或弥散燃料，还没有可比较的测量数据。

2.8 辐照引起的肿胀

像任何类型的燃料元件那样，弥散燃料可接受的辐照行为是：(1)在通常运行条件下，燃料板或燃料棒在达到高裂变燃耗后尺寸稳定，这样才不会引起反应性和冷却剂流量的明显变化；(2)包壳不破损，这样裂变产物不会释放到环境中。

尺寸变化通常是指燃料板的厚度或者燃料棒的直径增加，这主要是由裂变产物引起燃料颗粒肿胀后的结果。弥散燃料的肿胀量会相对大一些，因为通常可达到相对高的裂变燃耗，并且所选择的燃料颗粒外形能够保留住裂变产物。

有不同的方式来表述弥散燃料的肿胀量，对反应堆的设计者和操作者来说，最恰当的肿胀测量是燃料板的厚度或燃料棒直径的最大增量。由于包壳的体积实际上不受辐照的影响，所有尺寸的变化基本都发生在燃料芯体中。对燃料板来说，燃料芯体厚度的相对变化相等于燃料芯体体积的相对变化，这是由于厚度方向受到的机械约束比长度或宽度方向的小。厚度变化容易测量，但测量数值会高于真实的体积变化，因为只能测量燃料板表面最高点之间的数值。

燃料的研究者们通常是用燃料芯体体积的变化与裂变密度(在芯体中裂变次数的累积)间的函数关系来评价不同的燃料设计参数对肿胀的影响。测量燃料芯体体积的变化时，先把燃料板或棒表面上的腐蚀产物去除，然后用浸入或 Archimedean 法进行。根据包壳的密度并不因辐照而变化的假设，并考虑到表面腐蚀产物的去除，从测量结果中减去制造时的包壳体积。有时得到芯体体积减小的测量结果，这是由于烧结使得芯体中制造时产生的孔隙率减少的结果。

燃料芯体的肿胀通常用累积裂变密度的线性函数来表达，其中应作制造孔隙被消耗量的校正：

$$\frac{\Delta V}{V_{芯体}} = aF - bV_p \tag{2-22}$$

· p. 77 ·

式中，F 是累积裂变密度，V_p 是制造后的孔隙率，b 是孔隙率的消耗份额，a 是正比于燃料

颗粒肿胀以及制造后芯体中燃料体积份额的一个参数。直到最近，a 值一直假定为常数。但是，如像后面要讨论的那样，a 值可以从一个常数变到另一个，这是由于当辐照进行到某一程度时，包容裂变气体的机理发生了改变所致。如果燃料颗粒的密度低于理论密度，如烧结的 UO_2 和 U_3O_8 陶瓷，会有辐照促进燃料颗粒的烧结，这时在辐照最初阶段 a 为负值。参数 b 是 F 的函数。在低裂变密度时，它受到辐照促进燃料颗粒烧结因素的控制；在高裂变密度时，它受到燃料颗粒肿胀的控制。如果燃料芯体中含可燃毒物硼*，氦气的压力会明显地使 b 值减小。直到最近，b 值被假设为 1，这意味着所有制造时的孔隙率都被消耗；或被假设为 0，这意味着制造时的孔隙率一点也没有被消耗。

为了比较不同燃料化合物以各种富集度和在芯体中不同的制造体积份额时的性能，进一步分析浸入法的数据以得到燃料化合物本身的体积变化是有用的。这可以用减去非裂变基体的体积并加上被消耗的制造孔隙率得到。这种测定燃料肿胀的方法，需要对辐照后残存的制造孔隙率以及非裂变材料可能的肿胀作出估价。在某些情况下，评价燃料肿胀会由于燃料颗粒与周围基体材料发生化学反应而变得复杂，例如 U_3O_8 弥散在 Al 中时。然而，只要是可能，本章将采用燃料颗粒的肿胀是燃料颗粒中裂变密度的函数来表达。虽然研究燃料化合物肿胀的一些基本特性是非常重要的，但是基体和包壳材料对它们的制约功能也会起到很重要的作用，并且这种制约功能还受到温度、辐照损伤，以及基体或包壳材料与燃料之间发生化学反应的影响。

燃料-基体-包壳之间有许多可能的组合，我们仅讨论哪些有重要应用价值和试验意义的。这种讨论将局限在那些“比较老”的弥散燃料，文献中对这些方面已作了详细的论述，我们认为这些资料正是与增进了解弥散燃料行为有关的。

2.8.1 陶瓷燃料

各种陶瓷燃料中，使用和试验得最广泛的是铀的氧化物——UO_2 和 U_3O_8。UO_2 主要用于弥散在不锈钢基体中并以不锈钢为包壳的板和管，用陶瓷、难熔金属、铍和铝作为基体的情况比较少。U_3O_8 仅只在铝中的情况进行过研究，并一直应用在不同的研究堆中，例如 HFIR。铀的氮化物和碳化物，以及 Pu－U 的氧化物只作过有限的试验，结果表明弥散在钢、难熔金属、铍和铝中时，可能有满意的使用性能，每一种组合时都有它的温度和燃耗的限制。

• p. 78 •

由于这些弥散燃料的大部分都没有超出它的试验阶段，并且目前都没有被使用。我们不讨论它们的辐照行为，只向有兴趣的读者提供已有的文献总结(Kangilaski，1966；Holden，1967；Samoilov 等，1965)。

UO_2 弥散在 Zr 或 Zircaloy[1] 中是一种特殊的弥散燃料，用在海军核反应堆中，但由于

* 所有中子吸收剂(毒物)在吸收中子后被贫化(燃烧掉)。然而，如果毒物的浓度是这样变化，当反应堆循环时毒物的总反应性价值大量的减小，那么这种毒物称为可燃的，通过改变吸收体的类型、浓度、结构以及/或者位置，能够对反应性价值的改变速率进行调节，以补偿例如由于氙的积累或者由于 ^{235}U 的贫化引起的反应性损失。在高功率的研究和试验堆中，可燃毒物典型的情况是包含在燃料芯体中，或者在燃料元件的结构部件中(如燃料组件的边板)，用来减少燃料循环过程中控制棒的移动，以及/或者使得能够用铀装载量更高的燃料元件。可燃吸收体通常用在铝基体弥散燃料中的有 B、B_4C、Cd 和 SmO_2。硼基的吸收体每吸收中子后产生氦原子，而镉和钐仅嬗变成另一种同位素。

1) 目前专指 Zr2，Zr4 合金。——译者注

缺乏公开的文献报道，不能对它的辐照行为进行讨论。

2.8.1.1 UO_2 在不锈钢中

虽然UO_2—不锈钢(SS)已经不再认为是有生命力的弥散燃料，但值得注意的是因为许多弥散燃料使用性能的理论处理都是依靠这种组合。Keller(1961)总结了UO_2—SS辐照性能的情况。他对含量高至30wt%(～26vol%)高浓UO_2的板和棒建立了温度和破损时燃耗间的关系图(图2-11)。Thurber(1964)对另外的辐照结果也作了类似的分析。从这些总结中可以看出，中等含量的UO_2—SS弥散燃料能够在低于400℃时运行至高燃耗。在反应堆内运行后，唯一的外表效应是燃料板的厚度和棒的直径发生了逐渐并且是相当均匀的增加，这是由裂变产物引起燃料颗粒肿胀所致。

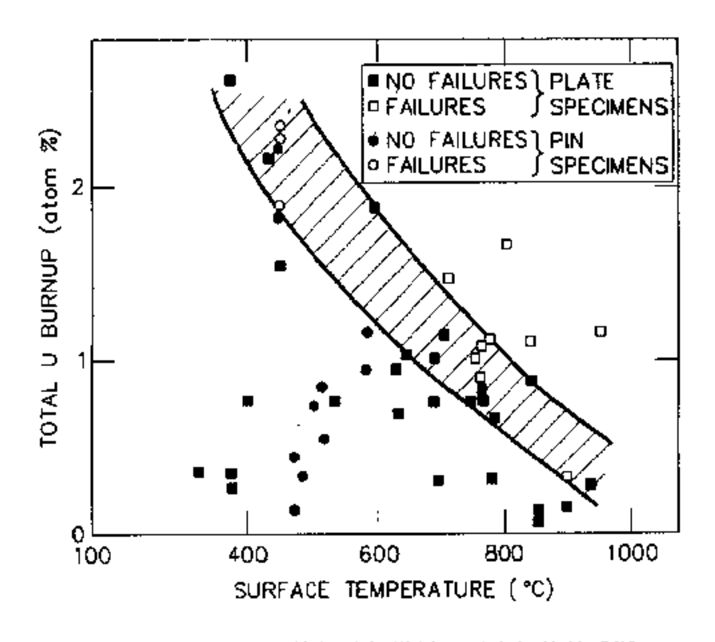


图2-11 UO_2板和棒的破损燃耗和温度间的关系图

• p. 79 •

当运行温度升高时，破损发生在比较低的燃耗，燃料板的破损形式是起泡或枕头状*，燃料棒的包壳会产生裂缝。当燃料肿胀产生的应力施加于UO_2颗粒间的钢上而导致它的断裂时，燃料元件的破坏大致就从这里开始。不锈钢的断裂应力随温度升高而降低，UO_2的肿胀速率随温度升高而增加，所以高温的影响作用会加倍。

围绕着燃料颗粒的钢被反冲粒子损伤是另一个对开始破损有作用的因素。认识到这种影响后可导出优化燃料颗粒尺寸和体积份额的一种通常认可的模型，图2-12是这种模型在球形颗粒作理想分布时的结果。这种模型的基本要求是围绕着燃料颗粒的反冲粒子损伤区不相互重叠，这样可以保证弥散芯体的基体具有足够的力学强度。对于单一尺寸的球形颗粒，在图2-12画出未被反冲粒子损伤基体的体积份额(V_{um})可用下式计算：

$$V_{um} = 1 - \frac{V_f}{1 - V_f}\left[\left(1 + 2\frac{\lambda_m}{d}\right)^3 - 1\right] \tag{2-23}$$

* 起泡一般是指燃料芯体与包壳间的脱开，包壳表面产生比较小面积的鼓起现象。"枕头"是指大面积的肿胀脱开，燃料板成为枕头的形状，这是燃料芯体内大面积分开的结果。

式中，V_f是燃料颗粒的体积份额，d是燃料颗粒的直径，λ_m是裂变碎片在基体材料中的反冲射程。在该模型中，未被损伤的基体将随燃料体积份额的增加或者燃料颗粒直径的减小而减少。Holden(1967)和Samoilov等(1965)都对这种模型作了相当深入的讨论。这种模型适用于钢或者被反冲粒子损伤会发生严重弱化的某些陶瓷材料，也可以扩展应用到通过燃料-基体发生化学反应能弱化的那种基体材料，如像后面要讨论的U_3O_8-Al。但是，这个模型决不能普遍地应用，因为下面将讨论的某些金属间化合物燃料看来并没有坏的影响，即使铝基体材料中的反冲粒于损伤区已广泛的重叠。

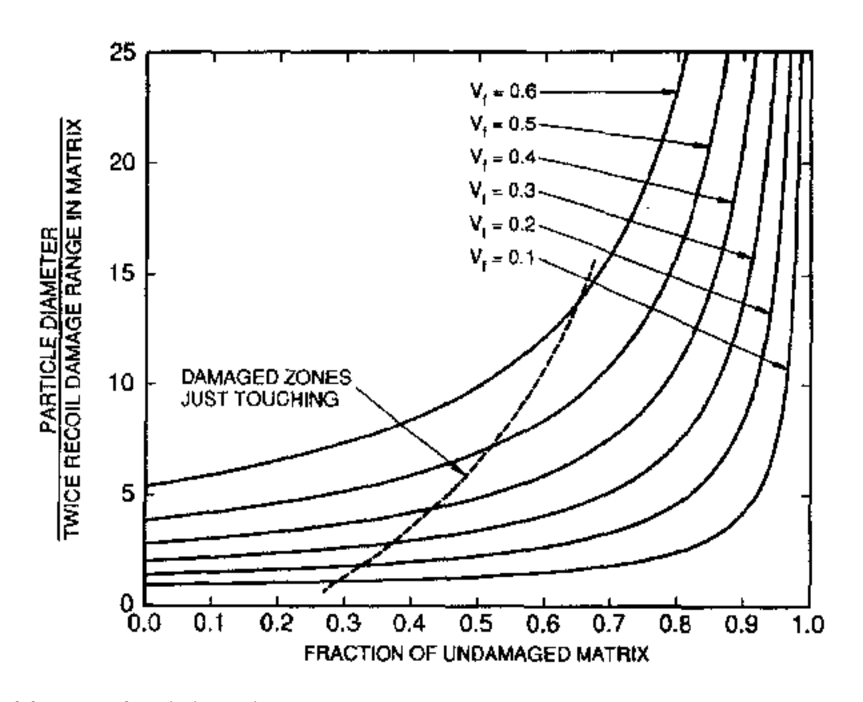


图 2-12 在理想的弥散分布时，均匀球状颗粒的尺寸对未损伤基体份额的影响

· p. 80 ·

燃料颗粒的不均匀(成串的)分布能够局部减小钢基体连接带的宽度，增加燃料总装载量(体积份额)和颗粒尺寸也同样会减小钢基体连接带的宽度，这些对优化燃料的装载量都是不利的。事实上装载量增加至50wt%－60wt%后(Lambert，1968)，无论对燃料板或是燃料棒都会严重限制它们的燃耗能力。然而，管状包壳比薄板状包壳具有更高的机械稳定性，一般来说棒型燃料的燃耗破损阈值更高一些。

由于UO_2是用作动力堆的燃料，它的肿胀问题已有透彻的研究(见本卷第3章)。我们这里仅限于弥散燃料中UO_2肿胀方面的问题，这特别与我们认识现用燃料和燃料的进一步发展是有关系的。燃料颗粒的肿胀受到周围基体材料的制约，裂变气体的释放同样也被阻止。另外与通常芯块状动力堆燃料的主要不同点是不存在明显的温度梯度，这是弥散燃料颗粒能达到更高燃耗或裂变密度的有利条件。

测量经辐照后未破损燃料板或棒的密度表明，UO_2-SS弥散燃料的肿胀与燃耗或裂变密度间呈线性关系。图2-13(Richt等，1962)是含26wt%UO_2(22vol%)经不同燃耗(93%富集度燃料的～20%至～70%)后的肿胀。比较图2-14(Lambert，1968)中30vol%－60vol%燃料板和棒在550－700℃辐照后的数据与图2-13中较低温度的数据，可以清楚

看出温度对燃料颗粒肿胀的影响。

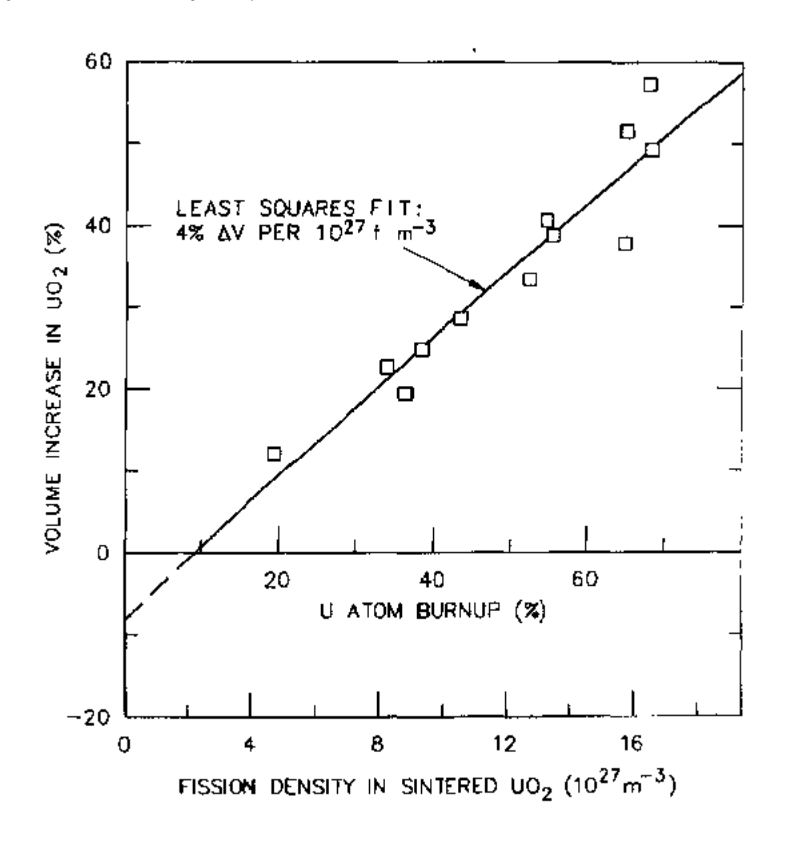


图 2-13　22vol%UO_2—SS 弥散燃料板的肿胀与燃耗关系(Richt 等,1962)

· p.81 ·

辐照后的金相检查表明,绝大部分的肿胀是由于形成了裂变气体气泡的结果。另外形成氧化物或金属沉淀相的裂变产物的贡献量大约为 $1\%/10^{27}fm^{-3}$。这部分 UO_2 肿胀更详细的情况在本卷第 3 章中已有叙述,这里不再重复。这样,裂变气体在气泡内的积累是造成弥散燃料内应力的主要来源。

包围燃料颗粒的钢基体的约束效应是 UO_2 肿胀明显依赖于温度的主要原因。陶瓷燃料在辐照时有意想不到的塑性,即使在比较低的温度时也是这样,因此对外部的各种约束力都很敏感(Barney,1958)。钢的力学强度在 600 C左右会发生急剧下降,在这样高的温度下,钢基体对肿胀的 UO_2 颗粒的制约也减轻。

从图 2-13 和 2-14 中可以发现,对肿胀数据所作的线性拟合并不通过图的原点,这意味着在低燃耗下存在一种负的肿胀,或者称为密实效应。原先认为这是燃料颗粒中制造孔隙在辐照时促使烧结的作用,但是,如前面已讨论过的那样,它也可能是制造孔隙容纳初始肿胀的结果。没有 UO_2—SS 弥散燃料低燃耗时的数据,因此,这问题也得不到解决。然而,用平板块状燃料小样品所做的试验提供了补充的信息,这种样品也封装在不锈钢内,肿胀数据画入图 2-15 中(Bleiberg 等,1963)。试验在高温进行,在高燃耗下的肿胀速率与 Lambert 测量的结果非常相似,这样也能够用在高燃耗下 UO_2 肿胀受到中等程度约束的特性来解释。但是,初始肿胀速率更低一些。一些试验(Bleiger 等,1963;Lambert,1968;Berman,1963)已观察到在斜率发生变化时的燃耗下,UO_2 的显微组织发生了改变。由 X

射线衍射证明，在整个燃耗的范围内，UO_2 的立方晶体结构不发生改变，但是在对应肿胀速率发生改变时，初始的 UO_2 晶粒变成许多小的亚晶，如图 2-16 所示。在亚晶晶界上可观察到光学显微镜可分辨的裂变气体气泡的形成。这种亚晶的形成证明有利于气泡的长大和提高了肿胀速率。最近，观察到高燃耗时 UO_2 动力堆燃料显微组织的变化同样与气

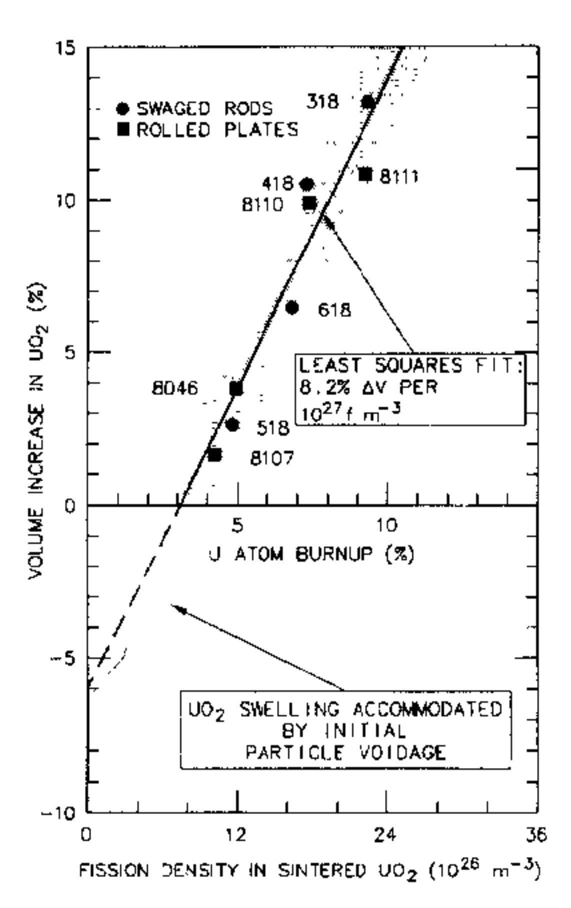


图 2-14　UO_2－SS 弥散燃料板和棒在高温辐照时的肿胀与燃耗间的关系(Lambert，1968)

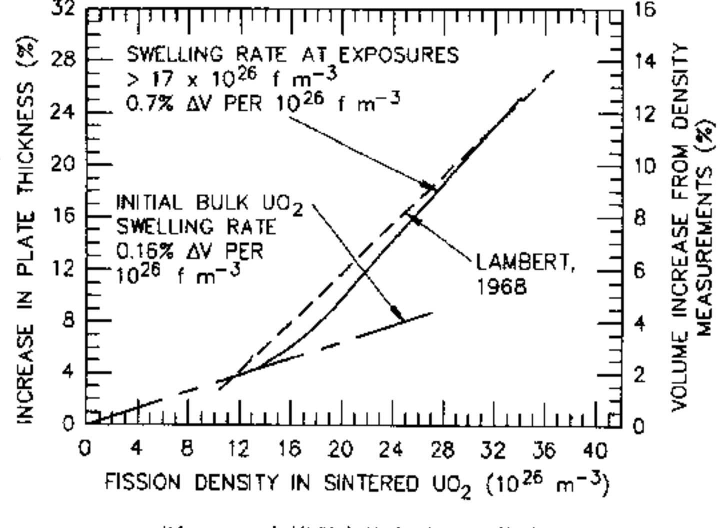


图 2-15　中等程度约束时 UO_2 的肿胀

泡形成相关连的事实是很有意义的(Une,1992;Walker,1992)。这样,预测 UO_2—SS 燃料板最初的收缩不是因为烧结的原因,而是制造孔隙减少的结果。

• p. 82 •

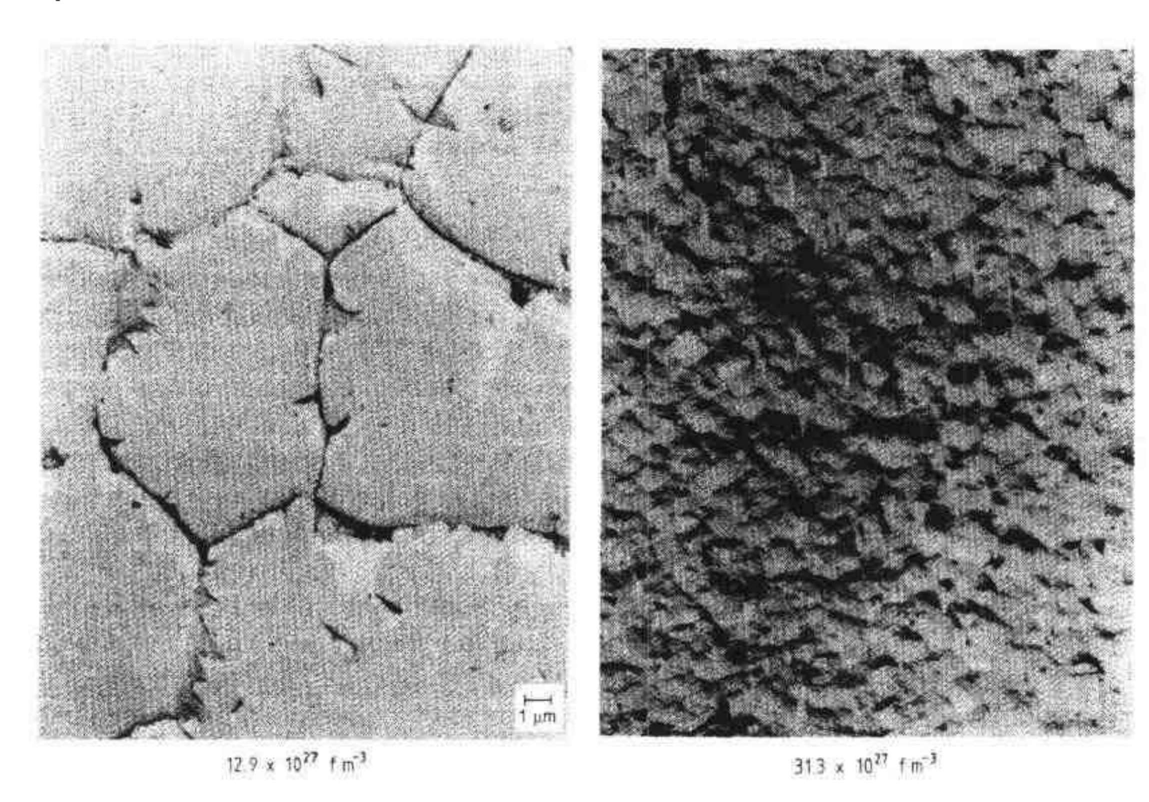


图 2-16 放大倍数相同的电子显微照片,表明辐照后的 UO_2 晶粒被细化(Bleiberg 等,1963)

2.8.1.2 陶瓷中的 UO_2

• p. 83 •

对 UO_2 弥散燃料来说,BeO 和 Al_2O_3 这种陶瓷材料是非常引人注意的基体材料。这种陶瓷化合物具有非常优良的高温强度,中子吸收截面低,热导高,并且化学性能非常稳定。堆内试验表明,在中子辐照下是稳定的(Crawford,1954)。不幸的是用真实的 UO_2 陶瓷弥散燃料辐照实验时,观察到许多陶瓷基体材料对裂变产物反冲损伤非常敏感(Berman,1960;Yeniscavich and Bleiberg,1960)。当大部分或全部基体材料遭受反冲损伤,陶瓷材料会发生全部非晶化或显微晶态变异,这种情况会发生在弥散燃料中含有很小的燃料颗粒或者很高的燃料体积份额时。上面提到的非立方晶系化合物在非常低的辐照剂量下就会发生这种现象,同时伴随着很大的体积增加,如像在 Al_2O_3 中含有很细的 UO_2 颗粒时可大到 20%(Bleiberg 等,1961)。这种发生显微晶态变异的材料在辐照时呈现非常好的塑性,当燃耗加深时,反冲区的裂变气体能够生长成很大的气泡,如图 2-17 所示。很多辐照试验表明,只要燃料颗粒尺寸和体积份额恰当(类似于不锈钢中的要求),对基体只产生最少的反冲损伤时,UO_2 在 BeO 中的特性是很好的。ZrO_2 和 ThO_2 这类氟化物型立方晶系的化合物,在很严重的反冲损伤情况下,仍保持着晶态,像 UO_2 一样的稳定(Berman,1960)。这种显微晶态变异的现象似乎也会影响某些金属间化合物燃料的辐照

性能，这在本章的后面章节中讨论。

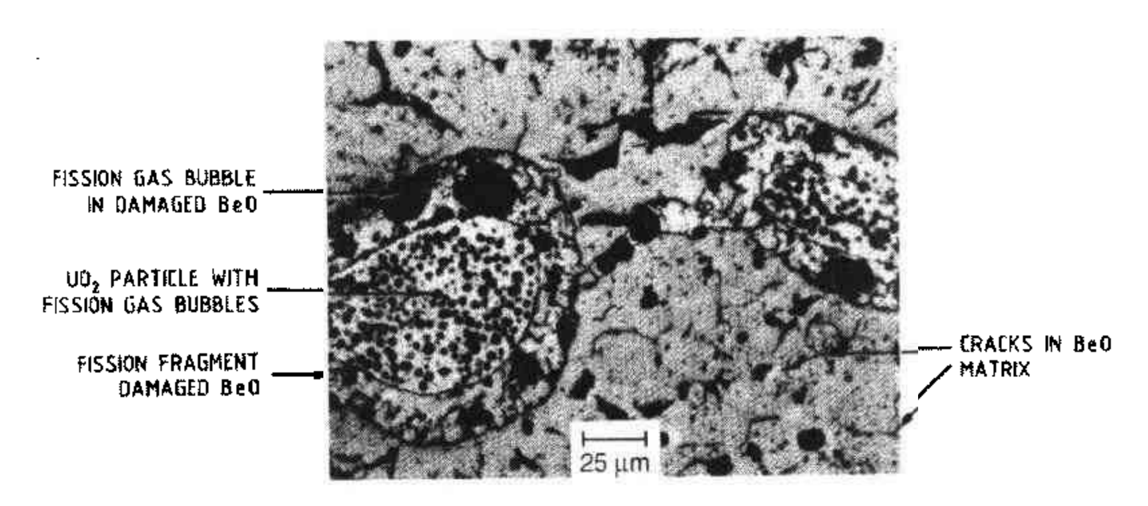


图 2-17 辐照至 UO_2 中裂变密度达到 $11\times10^{26}fm^{-3}$时引起的 BeO 基体的裂变碎片损伤(Yeniscavich and Bleiberg，1960)

2.8.1.3 铝中的 U_3O_8 和 UO_2

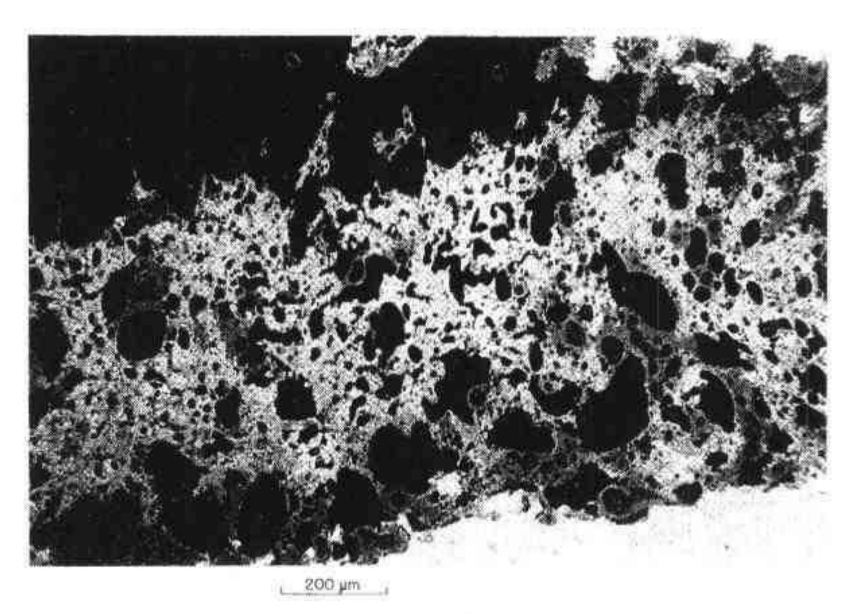
由于氧化铀与铝之间会发生化学反应，这使得评价这种弥散燃料的辐照行为变得复杂。正如本章前面已讨论的那样，这种化学反应在制造过程中发生在高温，辐照时甚至在低于 100℃时也会发生。燃料与铝反应的本身并不引起体积增加，事实上辐照后的数据表明，裂变产物(主要是裂变气体)引起的肿胀可以完全解释在氧化铀-铝弥散燃料中观察到的肿胀。

• p. 84 •

从已知氧化物燃料的肿胀行为判断，铝基弥散燃料在低温运行时，UO_2 和 U_3O_8 的肿胀行为是非常稳定的。尽管看来是如此，但除了装载量很高的弥散芯体经高燃耗辐照之外，归因于氧化物燃料稳定的肿胀是不必要的，只要给予足够的辐照时间，大部分氧化物燃料颗粒可以转变成反应产物 UAl_4 和 Al_2O_3。事实上，在含燃料很多的弥散芯体中，所有的铝基体都会被消耗掉，如图 2-18 所示。随着反应程度的加深，反应产物的肿胀特性可以支配弥散体的辐照行为，而不是氧化物燃料本身。

• p. 85 •

Martin 等(1973)首先详细研究了中等装载的 U_3O_8－Al 经辐照后的情况。这种燃料板(制造时大约含 17vol%的 U_3O_8)的显微组织如图 2-19。已经发生明显反应的颗粒仍然被铝基体包围着，这是因为弥散芯体中 U_3O_8 的体积份额相对低的缘故。图 2-20 中给出了用电子探针线扫描分析铀和铝相对含量的结果，在反应后的燃料颗粒中出现了三种不同的相。在颗粒的中心是由不含铝有圆形空洞的相构成，这大概是未发生反应的燃料。另外两种相的铀和铝的含量明显不同。最近用扫描电镜和俄歇谱仪(Hofman，1986a)研究得出了更多的信息，对这种重要的并已广泛应用的弥散燃料提供了更准确的特性描述。在 Martin 的结果中以“2”标记的相，事实上是由两种相组成，如图 2-21 所示。从电子背散射像来判断，这些相更像是 UAl_4 和 Al_2O_3这种反应产物。另外一种含 Al 相(Martin 的结果



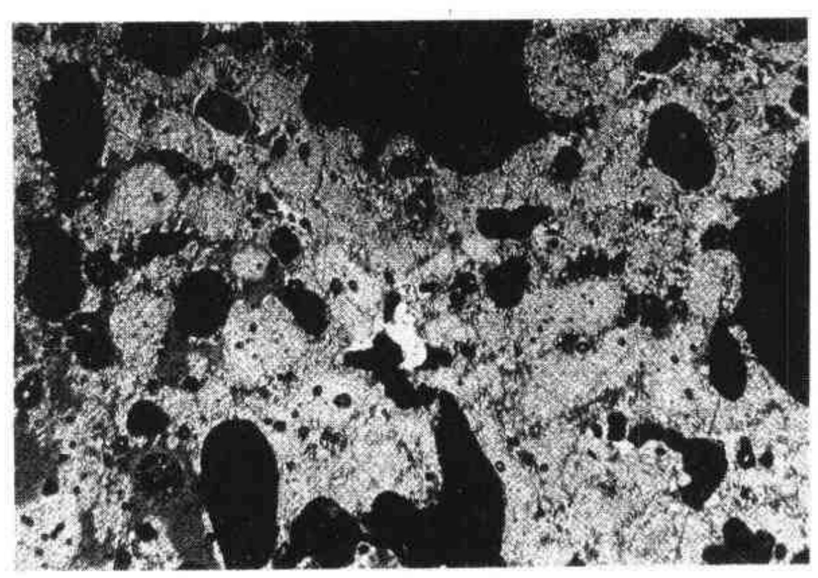


图 2-18　高装载的 U_3O_8－Al 弥散燃料经高燃耗后基体已被完全消耗

中用“3”标记)的 U/O 比值接近 U_3O_8 的比值，这种相是原来的 U_3O_8，已有大量的 Al 扩散进入其中。不含 Al 呈球状相的 U/O 比值等于 U_4O_9 的比值(见表 2-8)。结合前一节已讨论过的结果，这种已反应过的 U_3O_8 的显微组织能够用来解释这种弥散燃料的肿胀行为。球状相可能是 U_4O_9，而立方形相类似于 UO_2。图 2-22 中的断口表面上显示的球状图形表明晶粒已被细化，在 UO_2 中观察到的现象这里也已发生，这种相的肿胀行为与前面讨论过 UO_2 的相类似。含 Al 的 U_3O_8 相(“3”相)有一种平滑玻璃状断口，并含有某些比较大的气泡。曾发现 U_3O_8 在辐照时成为非晶(Berman 等，1960)，这可能就是其断口形貌以及在这样低温下 Al 还有很高扩散能力的原因。

· p. 86 ·

对总体肿胀行为更重要的是 $UAl_4-Al_2O_3$ 混合的反应相。我们可以假定，由于细小弥

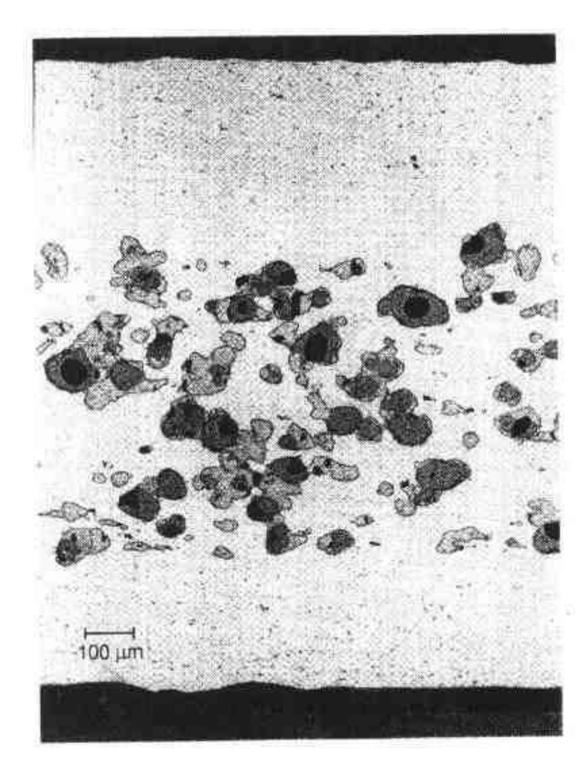
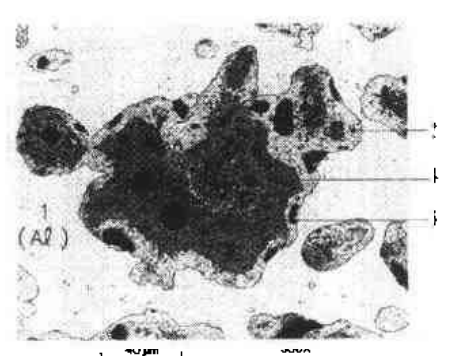


图 2-19 中等装载的 U_3O_8—Al 燃料芯体辐照后的显微组织



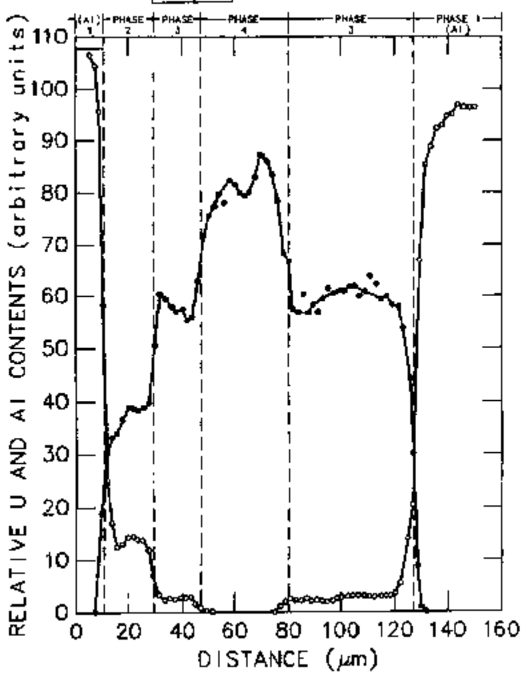


图 2-20 辐照后的 U_3O_8 弥散燃料中一个典型燃料颗粒中铀(•)和铝(∘)相对含量的分布(Martin 等,1973)

散的 UAl_4 造成的反冲损伤,Al_2O_3 是非晶并具有很好的塑性,如像在 2.8.1.2 节中讨论过 UO_2 弥散在 Al_2O_3 中的情况那样。经过同样的反冲过程,从细小弥散的 UAl_4 中生成的大部分裂变气体将终止在 Al_2O_3 相中,引起比较大的气泡,如在这种相中已观察到的那样。只要发生反应的燃料颗粒大部分仍保持孤立状态,如像图 2-19 中那种中等装载的弥散燃料,直到非常高的燃耗时,肿胀将是极有节制的并且是可预知的。但是,在高装载的弥散燃料中,大部分 Al 基体由于与燃料相之间的反应可以被消耗掉,这样,裂变气体保存在 Al_2O_3—UAl_4 相中就有一定的限度,如图 2-18给出的证据那样。继续发生裂变会引起迅速肿胀而导致燃料板破损,这是由于在反应各相中产生很大的相互连通的气泡。燃料的燃耗能力与装载量的极限条件可以示意地表示在图 2-23 中。这里我们改用了燃料芯体的裂变密度而不是燃料颗粒中的裂变密度,这是因为最初的燃料颗粒通过反应已不再存在。

表 2-8 微歇探针对辐照后 U_3O_8—Al 弥散燃料的分析结果

相	U	O	Al(at%)	O/M[a]
3	23	62	15	2.7(U_3O_8)
4	31	69	0	2.2(U_4O_9)

[a]氧与金属间之比值。

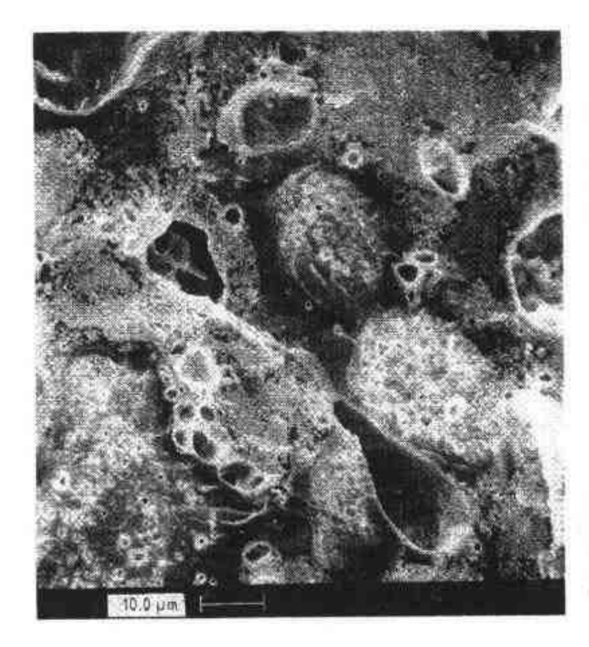


图 2-21 U_3O_8 在铝基体中经辐照后生成的几种相

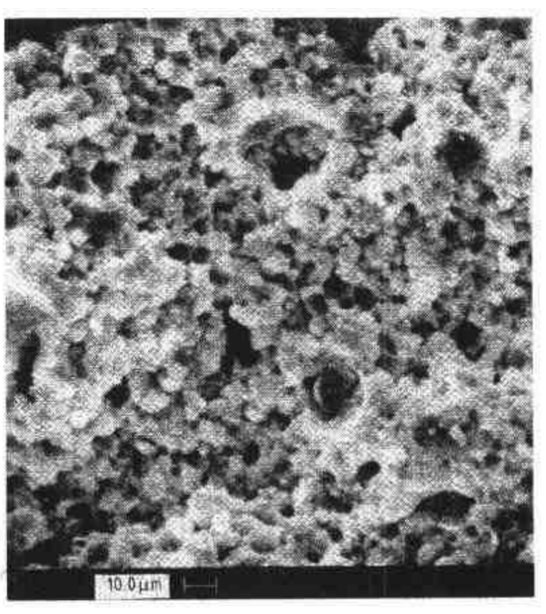


图 2-22 辐照后 U_3O_8 颗粒断口的扫描电子显微图像，可看出明显的晶粒细化

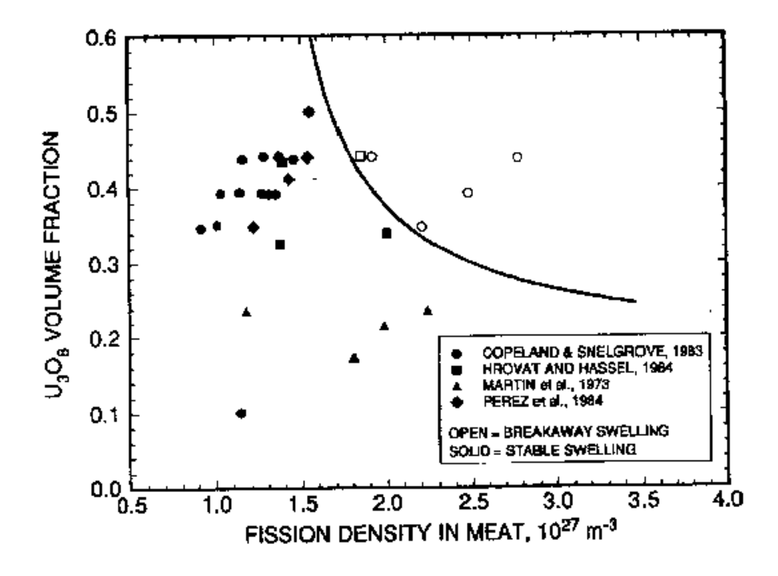


图 2-23 U_3O_8—Al 燃料板的燃耗与破损 U_3O_8 体积份额的关系

• p. 87 •

由于辐照试验很少，UO_2 在 Al 中这方面的经验有限。UO_2 从来没有获得像 U_3O_8 那样的认可，主要的原因是在早期发展氧化物-铝燃料板时遇到了制造过程中就发生肿胀问题。但是，最近的试验工作表明，这种问题可以消除(Hrovat 等，1983b)。把 UO_2 和 U_3O_8 弥散燃料一起辐照时(Gibson，1963)，UO_2—Al 的性能总的来说与 U_3O_8—Al 的相似。

2.8.2 金属间化合物燃料

大部分金属化合物燃料是各式各样的粉末冶金产品，几乎全部是铝的基体和包壳。但

是，某些老的弥散燃料被称为合金燃料，这种类型燃料中的裂变金属间化合物相是从熔化时或从高温固溶相中析出的弥散相。

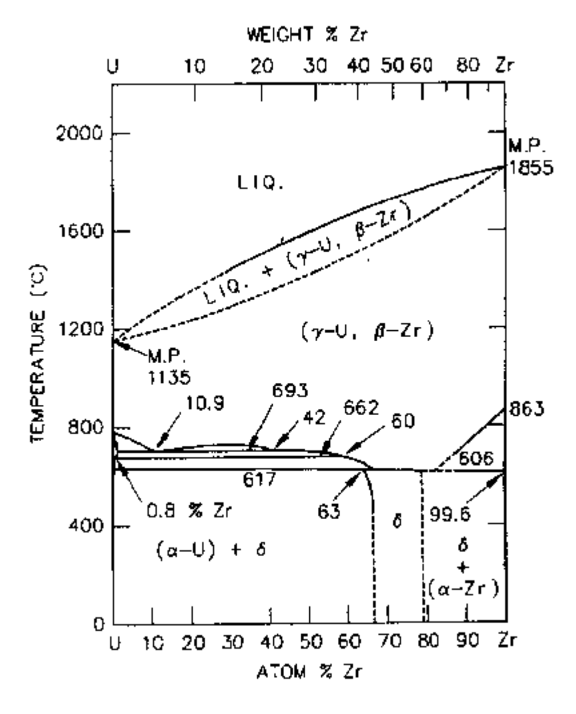


图 2-24 U－Zr 相图(Sheldon 和 Peterson，1989)

2.8.2.1 合金燃料

两种合金已经过广泛的试验和应用。海军用反应堆研究计划最初是集中在 Zr－U，而研究反应堆研究计划由于需要的工作温度较低所以选用 Al－U。如图 2-24 所示，铀是全部溶解在锆的高温 β 相中，这时，含铀相当高的 Zr－U 合金也可承受加工。在含铀比较低的合金中，当冷却至 600 C 以下时，β 相将转变成 δUZr_2 和 U 溶解度非常低的 αZr 基体。在含铀比较高的合金中，如 30wt％－40wt％U，这时 UZr_2 燃料相成为基体相，αZr 是弥散析出相。

• p.88 •

用铀含量高至 40wt％的合金进行了辐照试验(Lacy 和 Leary，1958)。图 2-25 是从这些实验得到的肿胀数据，数据处理成燃料相体积的增加与燃料相中累积裂变的函数关系。图中只画出了燃料芯体在 300 和 400 C 辐照的数据，肿胀与温度或与铀含量之间似乎没有依赖关系。肿胀的初期可以很好地用每 $10^{27}fm^{-3}$ 大约 10％ΔV 的速率来描述，这比其它一些肿胀稳定的燃料类型要高一些。当辐照增加至大约 $5\times10^{27}fm^{-3}$ 或 50％^{235}U 燃耗时，肿胀变化无常，这可能是 UZr_2 或者两相系统的不稳定性。一些在高于 600 C 辐照试验得到了在低燃耗或低裂变密度下发生大量肿胀的结果，这看来是因为在高于 600 C 时 UZr_2 相发生分解，Zr－U 合金的辐照行为会有急剧的变化。

在开发 TRIGA 反应堆的燃料时，U－Zr 合金燃料作了非常成功的改进(Simnad 等，

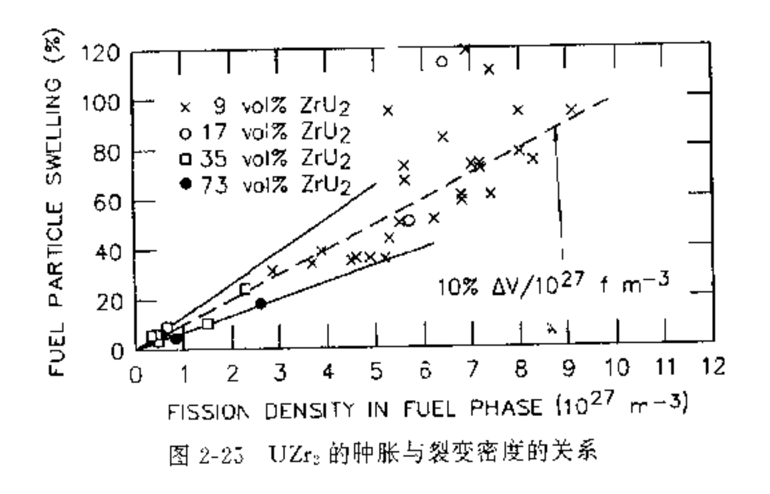


图 2-25 UZr_2 的肿胀与裂变密度的关系

1976;Simnad,1980)。燃料的制造是从含铀高达45wt%的铸造棒开始(含有3wt%Er作为可燃毒物)。然后将这些合金棒在氢气氛中退火,在这过程中,锆优先转变成$\delta ZrH_{1.6}$,铒转变成ErH_2,而金属铀被排挤出来成为δUZr_2相,其结果是αU弥散在$ZrH_{1.6}$基体中,如图2-26所示。物理、热学和力学性能已在上面列出的参考文献中作了讨论*。

· p. 89 ·

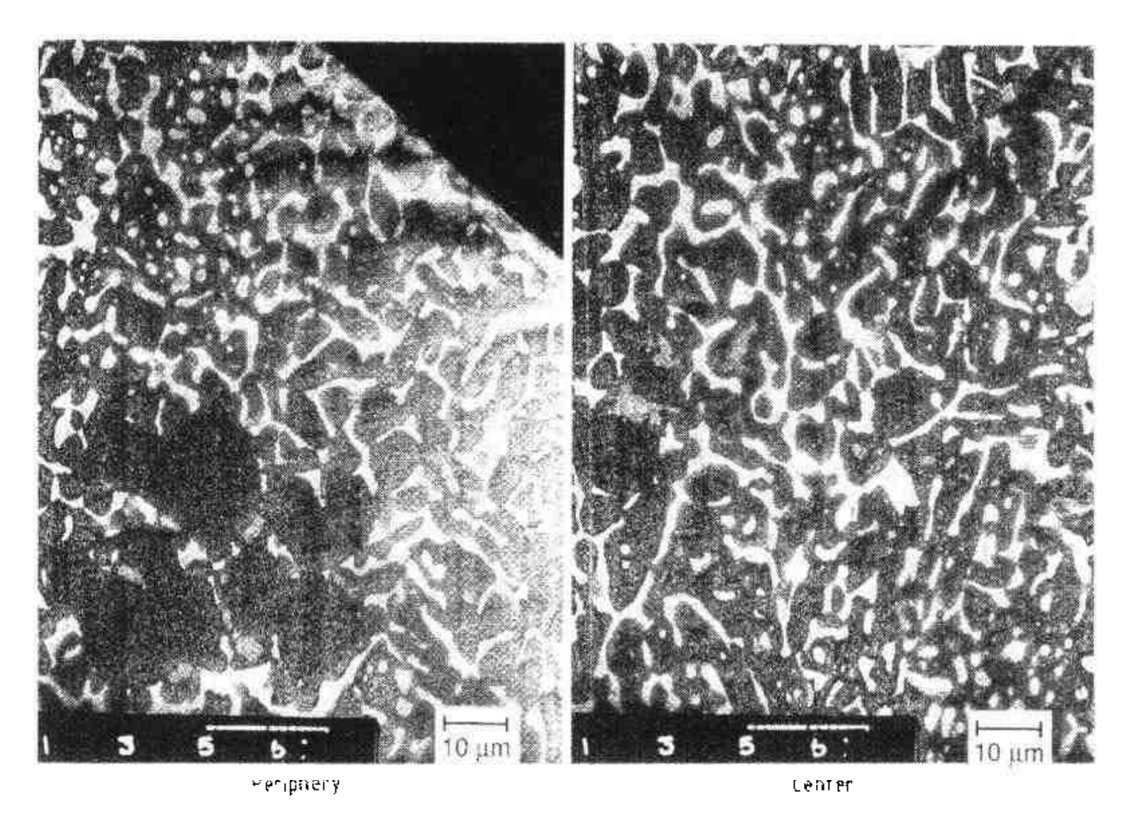


图2-26 未辐照45wt%U－$ZrH_{1.6}$弥散燃料在燃料棒周边和中心的显微组织。白色是α-U－Zr固溶体相;黑色是$ZH_{1.6}$相(SEM,背散射电子像)

这种弥散燃料在稳态运行或瞬态运行至高温(~1150℃)都是非常稳定。U－ZrH弥散燃料的肿胀,除了与温度无关系的固态裂变产物组成之外,其特点是气泡主要在ZrH基体中形成。通过反冲和裂变气体从细小可裂变的铀沉淀相中扩散出来而形成气泡(Lillie等,1973)。如像大多数弥散燃料一样,肿胀与燃耗间是线性关系,但存在Arrhenius温度关系,如图2-27所示(Simnad,1972)。U－ZrH的总体肿胀可以用下面的关系式描述(Davies和Forrester,1970):

$$\frac{\Delta V}{V}(\%) = aB + c\exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \tag{2-24}$$

式中,B是金属原子燃耗的百分比,T是整体平均的燃料温度,a、c和q是常数。由于这种类型的燃料在相当高的温度下使用,裂变气体的扩散和ZrH基体的蠕变与温度有关,这造成了肿胀的温度依赖关系(Davies和Forrester,1970)。Simnad等(1976)讨论了一种更

* TRIGA反应堆的特性之一是反应性的瞬发负温度系数,这是因氢与锆相结合引起的。因为在细小弥散铀中的裂变速率增加与燃料中氢温度的升高之间实际上没有时间的滞后,燃料中的中子谱发生瞬发的硬化,因此引起反应堆芯反应性的下降。

细致的关系式。

· p. 90 ·

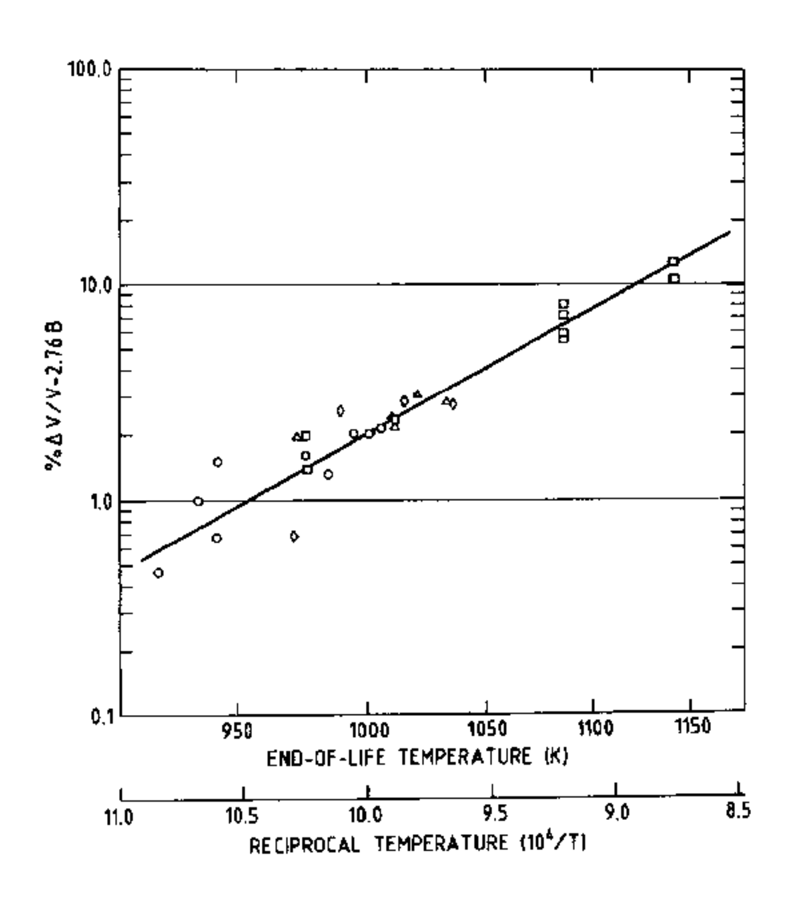


图 2-27 表现为线性燃耗关系的 U—ZrH 弥散燃料肿胀的温度依赖关系，不同符号表示从不同试验中获得的数据(Simnad，1972)

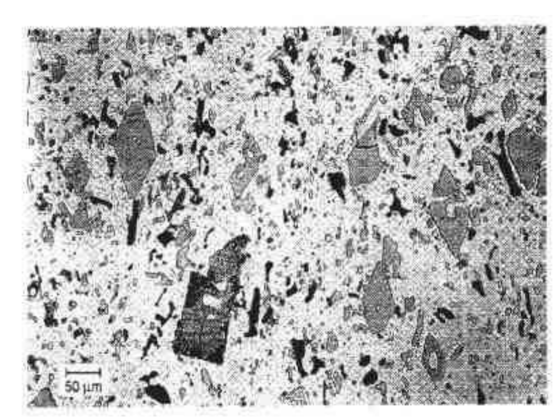


图 2-28 Al—U 合金燃料典型的显微组织

Al—U 系统与 Zr—U 十分不同，它没有高温固溶相，如图 2-1 所示，金属间化合物直接从熔化态中形成。燃料合金是由铝基体中弥散着 UAl_x 化合物组成，对它的可加工性来说，燃料板或棒的芯体中铀浓度就存在着上限的问题。为了优化铀的浓度，最好不让低密度的 UAl_4 化合物形成。这可以用添加少量的 Si（Boucher，1959）或 Ni（Thurber 和 Beaver，1959)来实现。图 2-28 是 Al—U 合金燃料的典型显微组织。

· p. 91 ·

虽然 Al—U 合金燃料在 50 年代和 60 年代初进行过广泛的试验，但辐照肿胀的定量数据几乎没有。Gibson 和 Shupe(1962)以及 Gibson 和 Francis(1962)报道了高富集度铀的含量为 18wt%和 23wt%Al—U 合金燃料板辐照至 13%—83%燃耗的结果，板厚变化在 —1%至+4%之间。在引用的厚度变化中不知是否考虑了包壳的氧化程度。Gibson 和

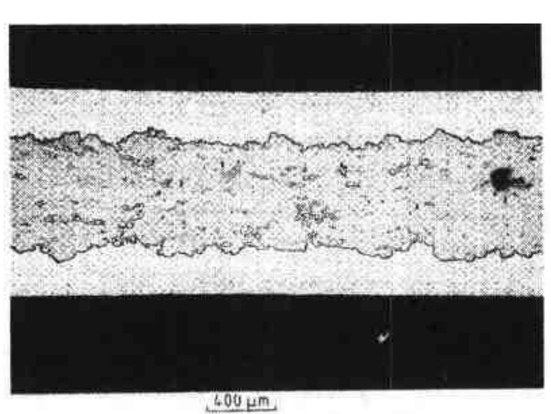
Francis(1962)也指出，含铀量高达50wt%Al—U合金燃料，在温度达到177℃及燃耗达到50%时，尺寸和显微组织并不产生明显的变化。Gibson(1963)报道过高富集度铀含铀45wt%、硅3wt%的燃料板在MTR中辐照后密度变化的数据，大约在$3.0\times10^{27}fm^{-3}$(~80%^{235}U燃耗)后，燃料板的密度大约下降2.4%，这表明芯体大约肿胀12%，或者燃料相大约肿胀40%。根据后面的实验，Al—U合金燃料中Al—U相的肿胀速率大约是每$10^{27}fm^{-3}$发生4vol%肿胀。在500倍的放大下并未观察到燃料相中存在裂变气泡，也没有报道过肿胀发生转折。

2.8.2.2 铀铝化合物(UAl_x)

为开发高通量反应堆燃料板，过去存在高铀装载量的Al—U合金燃料的制造问题。虽然第一流高通量反应堆中的一个，在Oak Ridge的HFIR实际上用的是U_3O_8—Al燃料板，但为Idaho的ATR开发成功的UAl_x—Al粉末弥散体导致了ATR及其它许多研究堆都选用了这种燃料。

选择铝化合物的燃料粉末是根据Al—U合金燃料中存在着同样的沉淀相，它具有非常稳定的辐照性能。经验已经证实了这种期望，UAl_x(主要是UAl_3，其中含有不同比例的UAl_2和UAl_4)在铝基体中以及铝为包壳的弥散燃料，在高燃耗下表现出非常好的稳定性，不出现肿胀转折，不起泡或成枕头状(Beeston，1980；Dienst，1977)。

为了提高燃耗的能力或降低^{235}U的富集度，采用UAl_2(Thümmler，1969；Dienst，1977)而不用UAl_x来增加铀的装载量也是很成功的。即使用含有铀-铝固溶体相的次化学比UAl_2作辐照试验，它也表现出非常好的性能(Gómez等，1985)。预计金属铀固溶体在辐照时会与铝基体发生反应，形成稳定的UAl_3或UAl_4相，实验证明这是正确的。由于制造时对燃料体积份额有限制，采用次化学比的UAl_2燃料相比单独用UAl_x能够实现较高的燃料装载。事实上，几乎试验燃料板的整个芯体在辐照时都转变成铝的化合物，如图2-29所示，这时也没有发生不正常的肿胀或燃料板的变形。



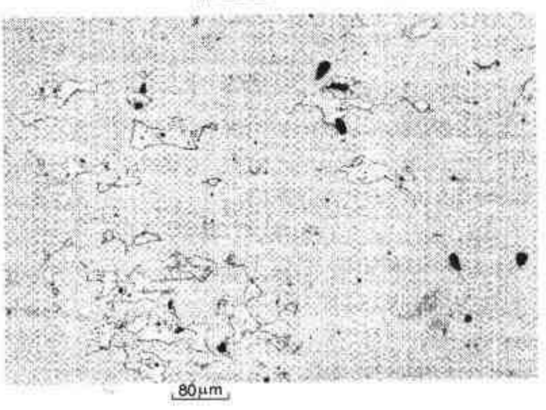


图2-29 高装载和高燃耗的UAl_2—Al燃料板经辐照后的显微照片，表明芯体通过燃料-基体的反应，铝基体已被全部消耗(Goméz等，1985)

由于铝化物的弥散燃料被广泛应用，肿胀对燃料板性能的影响已作过一些研究(Martin等，1973；Beeston等1980)。这些研究结果认为，制造后燃料芯体中的气孔或空洞体积一般可调节裂变产物原子体积的增加，燃料芯体的生长或肿胀可以用公式(2-22)来表达。但是，由于其它一些因素，如

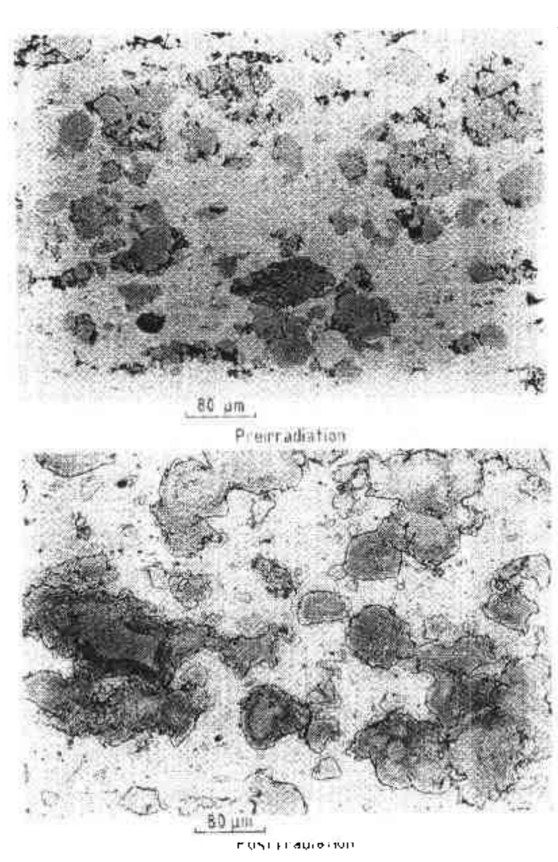


图 2-30　粉末冶金制备的 UAl_x 弥散体在辐照前后的显微组织

像燃料与基体间的反应可能会与表达式发生偏差。辐照后的 X 射线衍射(Richt 等,1962)和金相检查(图 2-30 和 2-31)都表明的确发生了这种反应。但是,计算结果表明这种反应引起的体积变化是很小的。

p. 92 •

由于气体原子 Xe 和 Kr 能够被容纳在 UAl_x 燃料颗粒中,这可能是固溶在内,也可能是非常小的气泡状,所以形成大的气泡被抑制。用扫描电镜在高倍下观察高燃耗的铝化物燃料颗粒,在三种相的任何一种相中都没有裂变气体气泡的存在,如图 2-31 所示(Hofman,1987)。

用典型 ATR 燃料芯体成分样品进行辐照试验得到的肿胀数据画在图 2-32 中(Beeston 等,1980)。图中某些肿胀数值是几个铀浓度和裂变密度相同样品的平均值。用 24 个数据进行最小二乘法拟合的直线通过原点,这表明制造时生成的孔隙并没有起到调节燃料颗粒肿胀的作用。在这种情况下,可燃毒物 ^{10}B 俘获中子后生成 He 引起的压力使孔洞

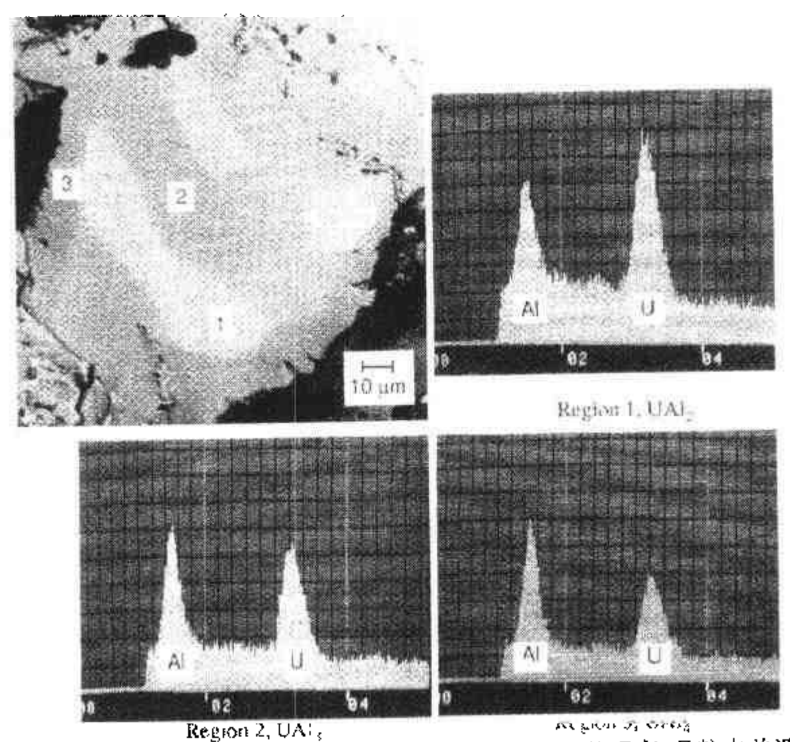


图 2-31　初始 UAl_x 晶粒中对 UAl_2(1),UAl_3(2),UAl_4(3)和 U 的观察,晶粒中并没有游离铀

不能闭合。这种解释得到了以下的事实支持，两个初始含硼量低的样品，在高燃耗时的肿胀数值远在图 2-32 中直线以下。

• p. 93 •

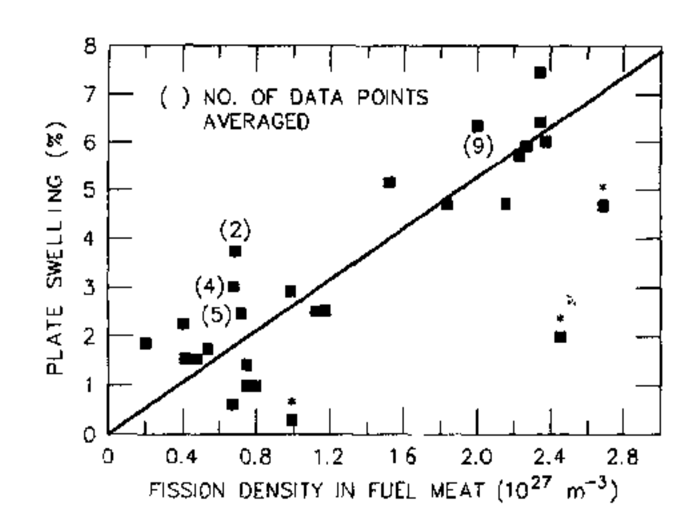


图 2-32 铀铝化合物燃料板的肿胀随裂变密度的变化

(Whitacre,1990)。*：燃料板具有较高的制造孔隙和最低的 B_4C 含量

分析燃料板的肿胀数据时，从显微照片中可以估算出残留的孔隙，这样可以计算出铝化物燃料相的肿胀，如图 2-33 所示。虽然数据相当分散，但它表明了两个肿胀行为不同的阶段，类似于在 UO_2 中观察到的，同样，裂变速率效应也与 U_3Si_2 中观察到的相似（见 2.8.2.3 节）。

• p. 94 •

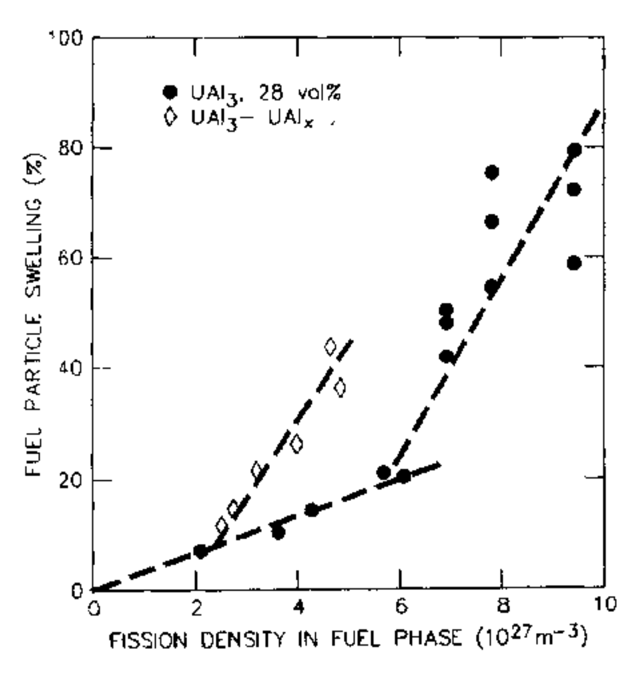


图 2-33 UAl_x 燃料颗粒的肿胀与颗粒中裂变密度间的关系。实点：高裂变速率；空点：低裂变速率

2.8.2.3　高密度燃料化合物

当用高富集度铀时，到现在为止，所讨论的铀化物都是制造弥散燃料的满意材料，即使是用于极高通量的反应堆。但是当用降低富集度的燃料时，它们的铀密度太低了。如表2-1所示，有几种铀密度非常高的化合物适合于通常粉末冶金法制造铝的燃料板或棒。其中之一的 U_3Si 已被广泛试验过，并准备制成棒型弥散燃料用于加拿大的试验堆中（Wood 等，1982）。不幸的是辐照试验表明，这种化合物中的最致密化合物用于大多数板型元件时具有不稳定的肿胀特性。

• p. 95 •

图2-34中给出了在RERTR研究计划中试验过的几种高铀密度化合物肿胀特性的比较。很明显，铀密度非常高的化合物如 U_6Fe，以及稍低一些的 U_3Si 在低的或中等的裂变密度时就出现了不希望的高肿胀速率。另一方面，中等密度的 U_3Si_2 和 USi 化合物具有更稳定的肿胀特性。肿胀特性不同的原因在于辐照时裂变气体气泡形成进程的方式。

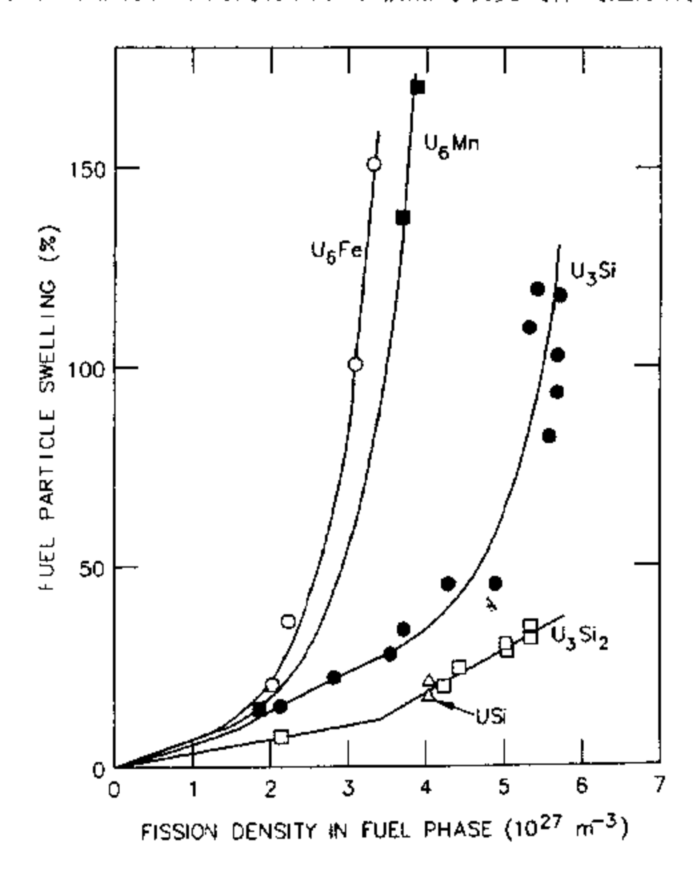


图2-34　各种高的和中等密度的弥散燃料颗粒肿胀与裂变密度间的关系

图2-35的金相照片表明了不同的气泡形貌：高肿胀化合物中的气泡生长得非常大，基本上已相互连通；在相同放大倍数下，U_3Si_2 中的气泡太小而无法看见。初看起来，除了硅化物与铝的化学反应非常轻微以外，U_3Si_2 和 USi 的辐照行为与铝化物非常相似。但是，用扫描电镜高倍下观察，可见到相当均匀并且相互隔离的密集气泡，如图2-36所示。这种图像也更清楚地显示了 U_3Si_2 和 U_3Si 化合物辐照性能稳定与不稳定之间的不同。在

U_3Si 中的裂变气体气泡生长速率明显的快，这表明这种化合物在辐照时具有高的扩散能力和好的塑性。

· p. 96 ·

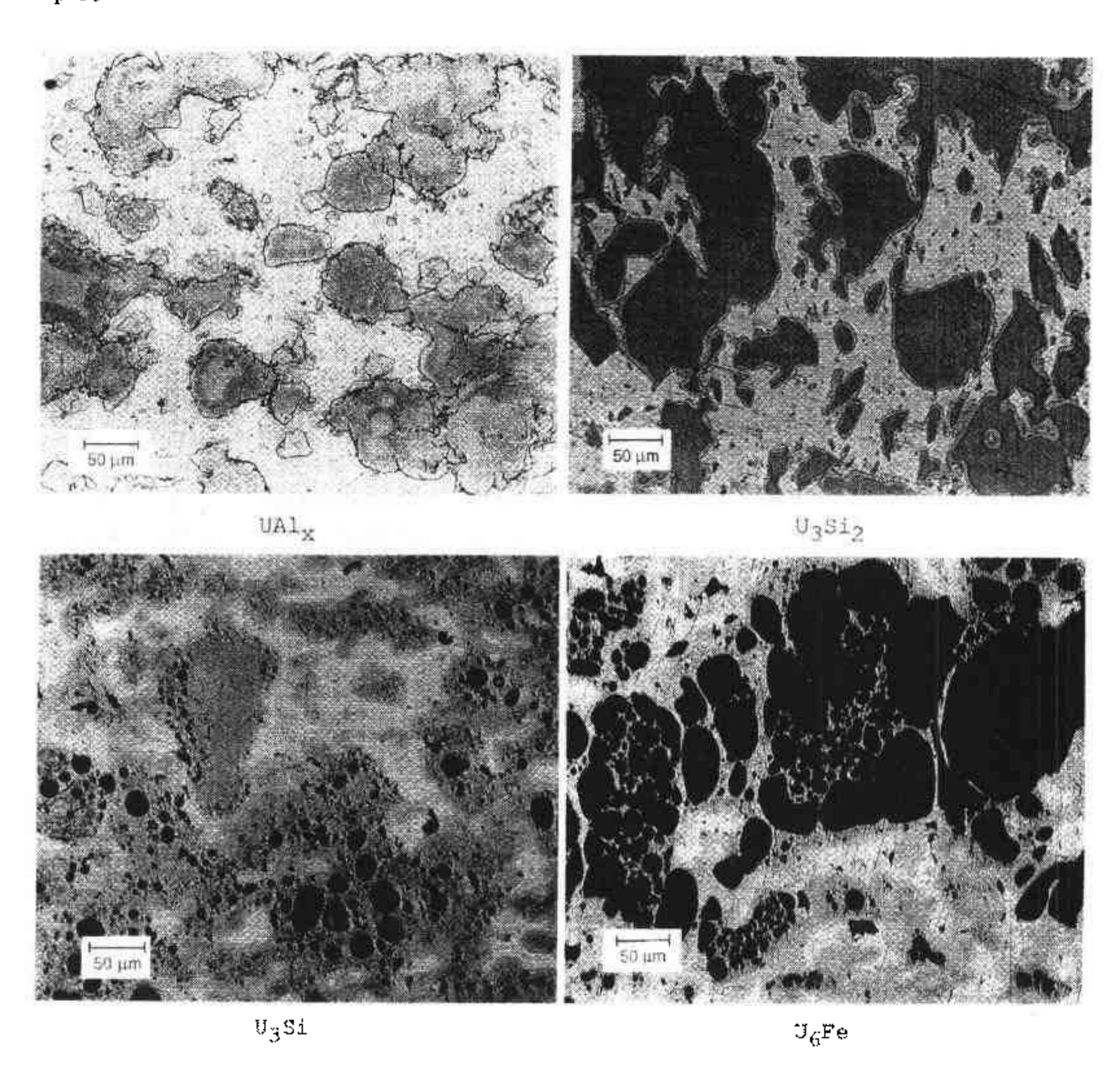


图 2-35　不同的弥散燃料颗粒在几种燃耗时辐照后显微组织的比较，在 UAl_x 和 U_3Si_2 中不存在气泡，而在 U_3Si 和 U_6Fe 中有大的连通气泡

所有铀密度非常高但不稳定(肿胀)的化合物，它们都是在相对低的温度通过两相混合发生包晶反应后生成，例如图 2-2 中的 U_3Si。这种化合物包括 U_6Fe，U_6Ni，U_6Mn，U_3Si 和 U_7Ge，它们在热力学方面比具有相应熔点的 U_3Si_2 和 UAl_x 化合物不稳定，这组化合物中的 U_6Fe 和 U_3Si 在辐照时已发现会转变成非晶(Bethune，1969；Bloch，1962)，辐照加速扩散以及增加塑性被认为是肿胀不稳定(转折)的原因(Hofman，1986b)，这类似于前面讨论过的显微晶态变异陶瓷中的现象。

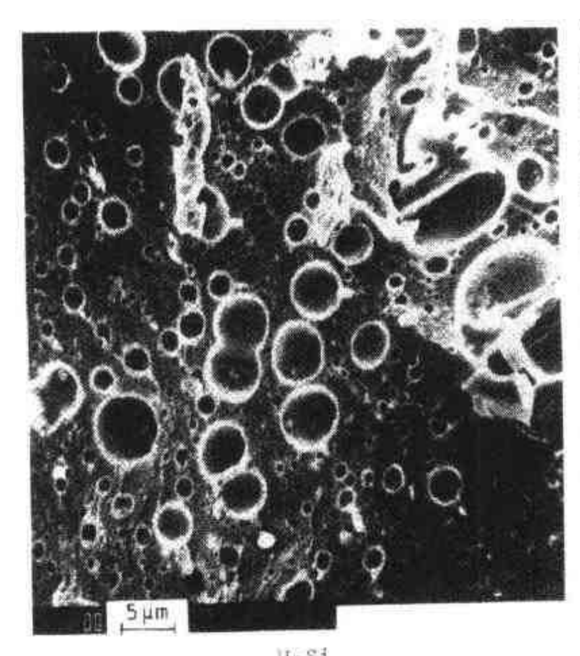
但是，这种肿胀不稳定的化合物，在某种特定情况下可成功地用作弥散燃料。只要肿胀的燃料颗粒周围有充足的基体材料，燃料板就能避免产生大的变形(枕头形)。插在中间的基体材料阻止了颗粒之间大的连通气泡形成，这种气泡能够导致燃料板成为枕头形。辐

照试验的结果确实证明了这一情况，图2-37是 U_3Si 在铝中的结果。肿胀数据的趋势与 U_3O_8－Al 弥散燃料中观察到的结果相似。由于肿胀转折引起燃料板成为枕头形是铀装载量和燃料中累积裂变的函数。如图 2-38 中示意表示的那样。这种化合物具有很好的塑性也意味着它们对机械的约束很敏感。如像用 UO_2 弥散在不锈钢中所得到的经验那样，棒型燃料元件一般比板型燃料具有更好的限制肿胀转折的能力，这是因为它有更好的机械稳定性(Sears，1993)。

• p. 97 •

如前所述，像 U_3Si_2 这种具有相应的高熔点的化合物不出现肿胀转折的倾向。如图 2-39 所示，在铀富集度为 93%的燃料中(试验过的最高富集度)，^{235}U 达到 80%燃耗的量级时也不产生气泡连通的迹象，裂变气体气泡仍是均匀分布。图 2-40 中关于 U_3Si_2 肿胀行为有两个有意义的现象，如像在 UO_2 和 UAl_x 中已观察到的那样，初始肿胀速率低的肿胀曲线出现了转折，直到发生较高的肿胀速率之前，用 SEM 并没有观察到气泡。在 UO_2 中，这种现象与亚晶的形成有关，这促使了气泡的成核和长大(Bleiberg 等，1963)。认为在 U_3Si_2 和类似的化合物中也是相似的机理在起作用(Rest 和 Hofman，1990)。

• p. 98 •



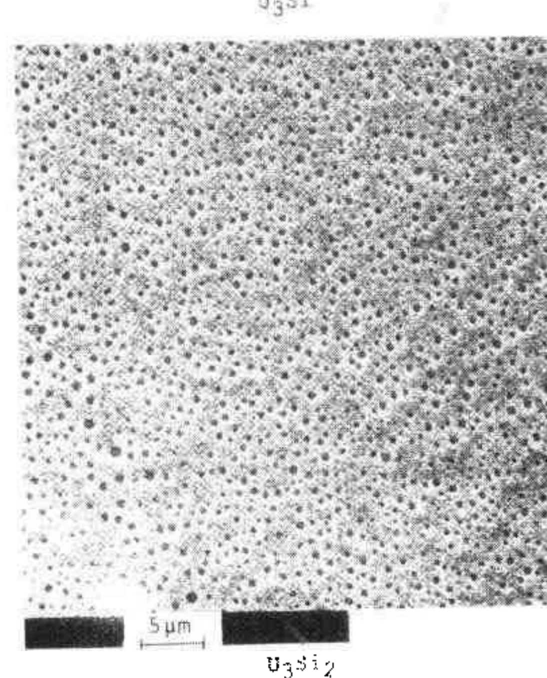


图 2-36　U_3Si 和 U_3Si_2 在 $5\times10^{27}fm^{-3}$的气泡形貌

增加裂变速率，也就是在相同的中子注量率下从 LEU 直到 HEU，肿胀速率由低到高的变化也会出现移位，这种影响还没有满意的解释。在 UAl_x 中(见图 2-33)也发生了相似的位移，只是在细微的尺度内，以致给出的气泡太小，用 SEM 也无法分辨。

HEU U_3Si_2 在 ORNL 高通量同位素堆(HFIF)中最近的辐照实验，提供了肿胀速率变化和形成可见气泡的开始与裂变速率之间显然的依赖关系。图 2-41 中的初步数据表明，足够大小的气泡大约直到$(16-18)\times10^{27}fm^{-3}$时才会形成，也就是在 HFIR 试验中达到的高裂变速率下^{235}U 的燃耗达到 80%。

正如 UAl_x 燃料中的情况那样，制造后的孔隙对调节 U_3Si_2 燃料颗粒的肿胀起作用，

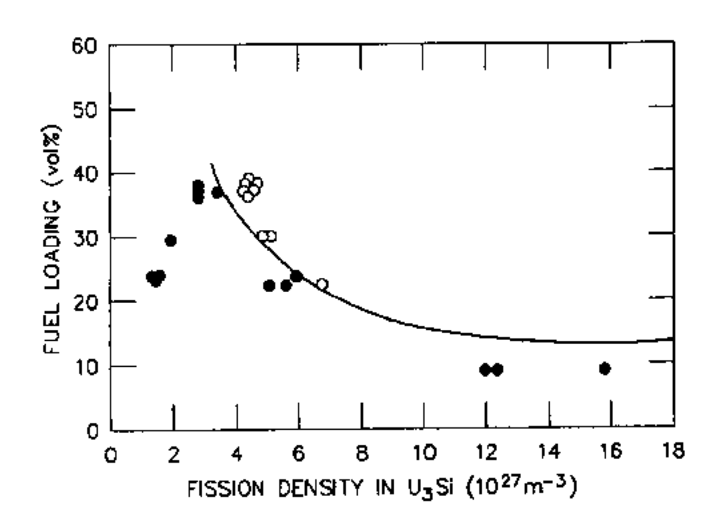


图 2-37　在 ORR 中辐照后的 U_3Si 弥散燃料，破损-不破损的曲线(由枕头形或起泡的破损)

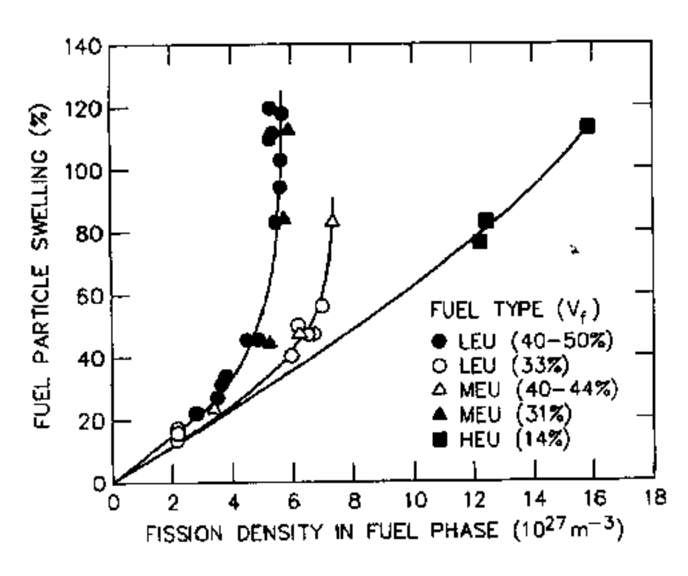


图 2-38　体积装载量和裂变密度对铀硅化合物燃料肿胀的影响

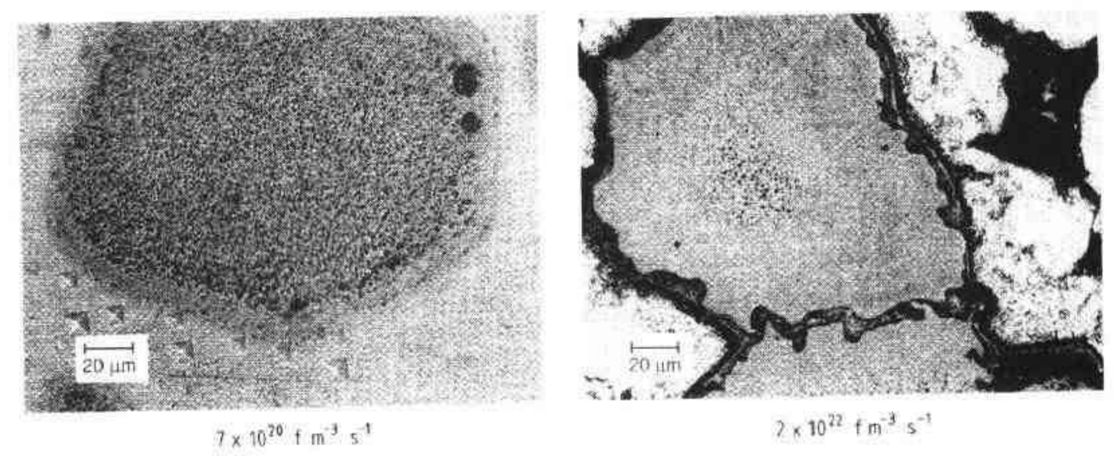


图 2-39　高富集度的 U_3Si_2 在低的和高的裂变速率达到高燃耗后裂变气体气泡的形貌

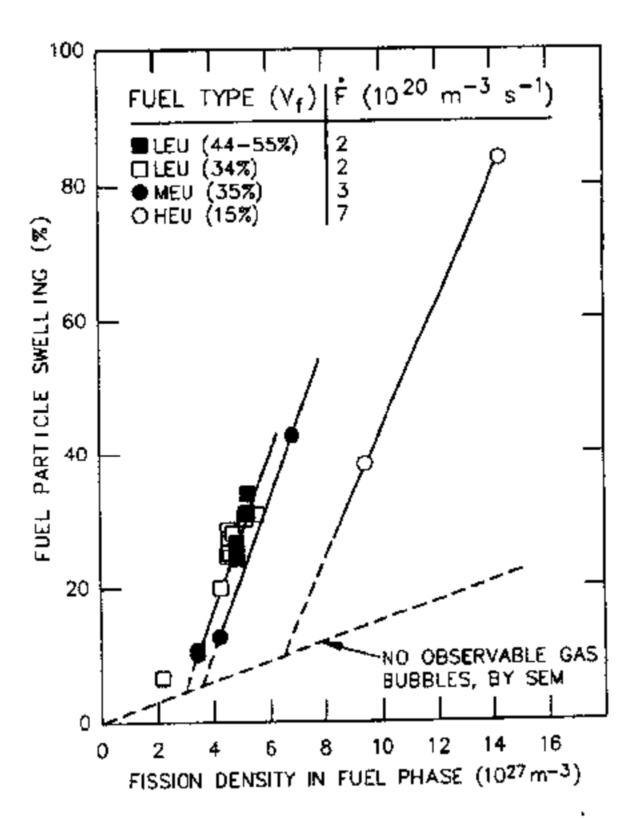


图 2-40 U_3Si_2 燃料颗粒的肿胀与裂变密度和裂变速率 $\dot{F}$ 的关系

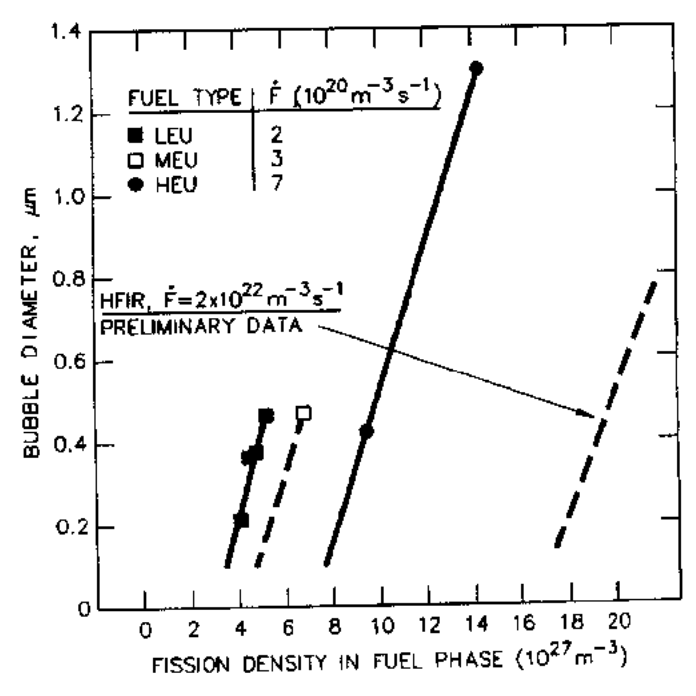


图 2-41 裂变气体气泡的直径与裂变密度和裂变速率间的关系，包含了最近获得的(初步)数据

当确定燃料肿胀时，这种因素应考虑在内。像 B_4C 这种能产生氦气的可燃毒物也包含在弥散芯体中时，产生的 He 会阻止制造孔隙的闭合，这将导致比燃料芯体中没有可燃毒物时更大的燃料板肿胀。

·p.99·

2.8.3 小结

根据以上讨论，弥散燃料的肿胀行为可以概括如下：初始的线性阶段的肿胀速率低，大约是3±1%ΔV每$10^{27}fm^{-3}$。这一阶段对某些化合物如U_3Si_2，UAl_x或UO_2可以持续至高的裂变密度。根据辐照条件如裂变速率和温度不同，在某裂变密度时第二个线性阶段开始，该阶段的肿胀速率大约是8±2%ΔV每$10^{27}fm^{-3}$。这一阶段似乎与裂变气体气泡在亚晶界或位错网络这些显微组织的特征处形成相联系。这两个阶段可以认为都是稳定的肿胀。在某种燃料化合物或某种燃料-基体组合体中可以发生第三阶段，该阶段的特征是裂变气体的气泡相互连通并长大，这种过程可以发生在燃料颗粒、燃料-基体的反应产物或辐射损伤的基体材料中，这表现为肿胀的不稳定或肿胀转折。肿胀转折反映了该种化合物不适宜于实际的应用，除非能够提供对燃料相有足够的机械约束，并且要给予燃耗的限定和燃料装载的限制。

一些"固有"稳定肿胀的化合物能够用至非常高的裂变密度或高的燃耗，他们在弥散燃料中的应用仅受可制造性的限制。

就基体材料的反冲损伤而言，钢和陶瓷看上去是一个严重的性能问题，但对肿胀稳定的化合物弥散在铝中来说，对辐照性能明显是无害的。

·p.10C·

2.9 辐照后燃料的其它性能

2.9.1 起泡的阈值温度

当从裂变或其它来源的气体聚集到芯体和包壳之间，其压力增大至足以局部顶起包壳，使其脱离燃料芯体，这时在燃料管或燃料板的表面发生了起泡。典型的起泡是1～5mm范围，但是在某些情况下也可以发生在更大的区域。虽然起泡在文献中可以交替的方式使用，但在本章中起泡是指芯体与包壳界面的分离，而肿胀转折（2.8节中讨论的问题）是指燃料芯体中的分离。起泡发生在包壳强度降低的高温时，如果燃料板在运行时起了泡，那么热量从燃料芯体传递至冷却介质的过程会被严重干扰，尤其是在燃料芯体的热导低时。如像后面将讨论的那样，还存在少量裂变气体释放的可能性。

确定燃料管或板对起泡的抵抗能力是用测量起泡阈值温度，或采用不同温度的接连退火，确定燃料板开始起泡时的退火温度。典型的起泡试验是，将样品在每次退火的温度下保持30－60min。起泡温度无疑会与样品试验时的时间-温度历史有关，但是，起泡阈值温度给出了一种指标，表示燃料在高温下短期运行（小时量级）而不破损的能力。

Al－U合金燃料没有起泡阈值温度的数据（根据标准试验方法）。在芯体中不含硼的铀铝化合物弥散燃料，它的起泡温度是550 C或稍高一点。在许多情况下，起泡之前基体先产生裂纹，这特别是在硼存在时。由$^{10}B(n,\alpha)$反应生成的He气提供了足够的附加压力，使起泡温度降低50－100 C。

U_3O_8弥散燃料板的起泡是典型的先在燃料颗粒（反应生成物）中形成裂纹，它的起泡

温度在 450—550℃范围内。当燃料芯体中有硼可燃毒物存在时，使起泡阈值温度至少降低 100℃。Richt 等(1971)(对 U_3O_8 弥散燃料)和 Dienst 等(1977)(对 UAl_x 弥散燃料)都观察到辐照温度越高，燃料抵抗起泡的能力越好。显然，辐照温度越高，在辐照时燃料-基体间的反应进行得越完全。因此，起泡试验时只有少量的反应会释放出裂变气体。在 RERTR 计划中对装载量高的 U_3O_8 板辐照后，起泡阈值温度始终是比早期开发这种燃料时测得的要高，这是有意义的现象。或许这是因为芯体中铀装载量高造成了热导低，使辐照温度升高而加速了反应的结果。

• p. 101 •

含有 UAl_x 或 U_3O_8 弥散燃料芯体燃料板的起泡，已证明主要是由燃料芯体内部产生的裂变气体或氦气引起。另外一种类型的起泡在 U_3Si_2 弥散燃料中更普遍，这种燃料板的起泡处，倾向在燃料芯体的四周边缘。显微观察表明，这种起泡与已氧化的燃料有关。在轧板之前或轧板时，这些燃料颗粒氧化后产生不结合区，高温时在裂变气体压力作用下发生分裂，以及裂变气体的释放而形成气泡。在 RERTR 计划过程中，辐照 UAl_x 弥散燃料板时也发现过类似的起泡，这种泡是由燃料芯体区之外的燃料颗粒被氧化后引起。燃料芯体中没有硼时，U_3Si_2 弥散燃料的起泡温度是 525℃至>550℃范围内。与 UAl_x 和 UO_2 弥散燃料一样，在 U_3Si_2 燃料芯体中有硼存在时，起泡阈值温度会降低大约 100℃。

2.9.2 裂变产物释放

严重核反应堆事故对公众主要的危害是来自放射性裂变产物的释放。为了预测这种事故的后果，必须知道从燃料中释放的裂变产物量及释放速率。Parker 等(1967)，Graber 等(1966)，Posey(1983)，Shibata 等(1984)，Woodlay(1986，1987)和 Saito 等(1989)测量过铝基弥散燃料中裂变产物的释放。Stahl(1982)对 1982 年以前可能获得的资料作过出色的总结，包括堆外的试验和反应堆的事故。Taleyarkhan(1990)对可能得到的数据作了详细的统计分析。惰性的裂变气体比其它裂变产物更容易释放。在 RERTR 计划中，Shibata 等(1984)和 Posey(1983)研究了裂变气体从 UAl_x，U_3O_8 和 U_3Si_2 弥散燃料中释放，结果表明裂变气体首先是通过起泡过程中形成的微裂纹释放。大量气体的释放是在包壳开始熔化时。在这种燃料中，所有气体在 650℃时基本上全部释放，无疑是由于燃料和基体反应破坏了燃料颗粒结构的原因。Francis 和 Moen(1966)从 UAl_x 和 U_3O_8 中得到了相似的结果。Parker 等(1967)发现大部分裂变气体是在释放温度时的最初两分钟内，在燃耗大约高出 3%时，燃耗量并不影响释放的份额。挥发性的裂变产物的行为更复杂，这种裂变产物主要是碘、铯和碲，温度、时间和气氛都影响它们的释放份额。Taleyarkhan(1990)提出了惰性气体与挥发性裂变产物释放份额与温度之间的关系。

TRIGA 燃料的裂变产物释放也作过研究。在正常运行温度下辐照时，裂变气体的释放速率非常低(Simnad，1980)。

2.10 附录：包覆颗粒燃料

2.10.1 体系

高温气冷堆(HTGR)用氦作冷却剂，石墨作慢化剂，弥散在石墨中的包覆颗粒燃料作

堆芯材料。这种组合能够达到非常高的燃耗，非常高的比功率和非常高的运行温度。而且，燃料中弥散着上百万个微小的“燃料元件”减小了破损的影响，并增加了安全性。

· p. 102 ·

HTGR 的概念起源于 50 年代，并为美国通用原子公司(GA)首创(Fortescus，1957；Simnad，1971)。一些 HTGR 已经建立并进行过运行，著名的有英国的 OECD Dragen 试验堆，由 GA 建造 Philadelphia 电力公司运行的 Peach Bettom 40MWe 功率的原型堆，德国 AVR 卵石床堆，以及由 GA 为 Colorado 公众服务公司建造的 340MWe Fortst. Vrain 电站。日本对该体系进行了很深入的研究，但还没有建立电厂。在美国、欧洲和日本，对燃料、慢化剂和结构材料进行过大量细致的研究，在公开的文献中对这方面已有很好的资料(例如 Steward 等，1972；Shepherd 等，1982)。

2.10.2 燃料概念

HTGR 的基本“结构单元”是包覆燃料颗粒和增殖颗粒。这种颗粒由氧化物燃料或碳化物燃料和增殖材料的球状颗粒组成，它们用数层非燃料材料包覆，以包容裂变产物。通常情况下，燃料颗粒的直径是 200－500μm，包覆层厚度可到 150μm。目前，优选的设计是“TRISO”颗粒，包覆包括以下几层：

· 最里而是一层厚约 50μm 的低密度碳，称为缓冲层。它的目的是调节燃料肿胀和容纳裂变反冲，

· 然后是内致密热解石墨涂层，

· 接着是碳化硅层，它作为压力壳可包容裂变气体，

· 最外面是热解石墨层。

图 2-42 是“TRISO”颗粒的截而，同时也给出了“BISO”颗粒的截而，后者没有 SiC 层。

包覆颗粒以两种不同方式组合成燃料元件，在所有设计中，它们都以石墨作外套，在通常的设计中，许多颗粒收集在模子中，注入含碳的物质，并加压形成燃料棒，然后将这种燃料棒插进一个大的石墨组件中。在卵石床的设计中，许多颗粒被加压成为球形，这种球直接装入反应堆堆芯中。图 2-43 给出了这种结构。

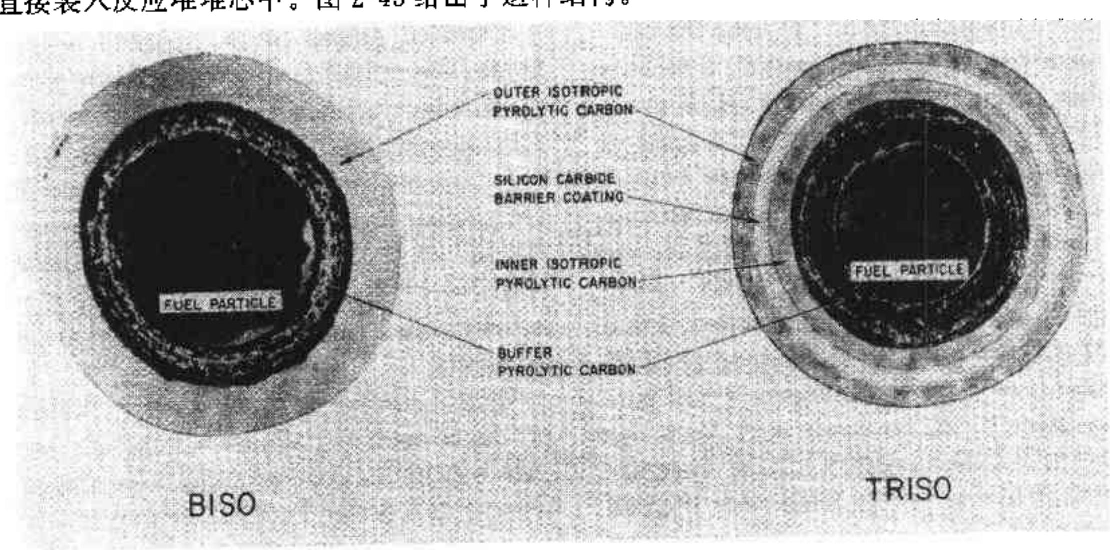


图 2-42 HTGR 的包覆燃料颗粒

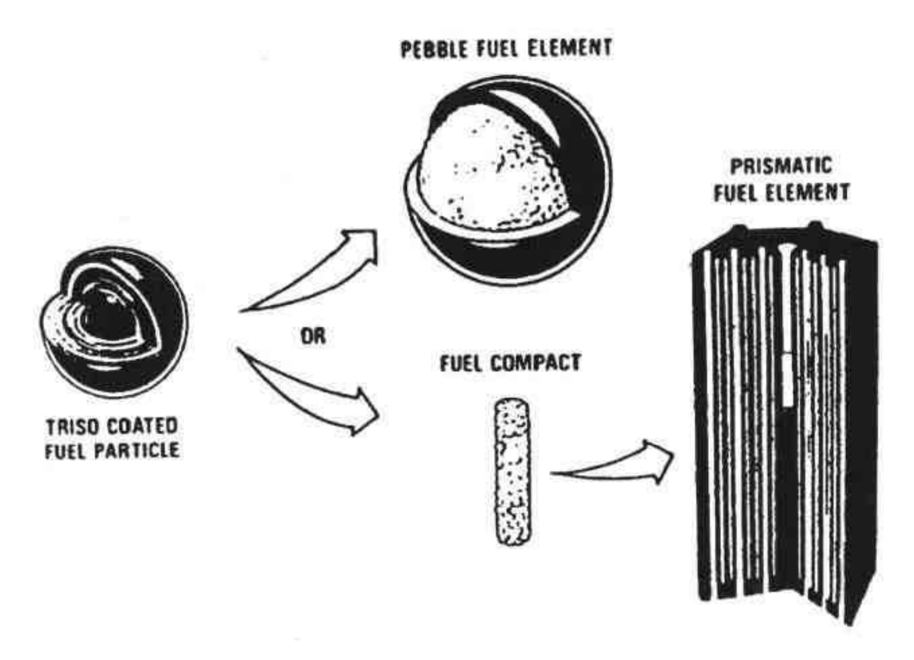


图 2-43　HTGRs/MHTGRs 中的美国燃料(块型)和德国燃料(卵石型)

2.10.3　燃料制造

氧化物和碳化物燃料颗粒最好用溶胶-凝胶方法制备。在这过程中,硝酸盐溶液从小孔中喷射出来形成均匀小球的射流,收集在一种液体中而转化成凝胶体。这些小球然后被干燥和煅烧。由于希望形成一个完整的燃料循环,小球可能是铀和钍化合物的混合体,这两种化合物形成完全的固溶体。当然,铀的富集度可以在溶液阶段调节。

制备过程的关键步骤是以下方面:小球装入流化床中,并引入像乙炔或甲烷这类碳氢化合物气体。这种气体分解并在燃料颗粒上形成碳的沉积层,其密度随床温的变化面改变。接着,在附加的氢中注入三氯硅甲烷,它在 1400－2000℃之间形成碳化硅层。最后,再引入碳氢化合物气体,形成最外一层。这种过程能够被精确控制,得到均匀的球形颗粒和均匀的包覆层厚度(Simnad,1971)。

· p. 103 ·

2.10.4　燃料性能

· p. 104 ·

这种类型动力反应堆的最初设计目标是,从堆芯释放到一次冷却回路中的裂变产物要保持充分的低,满足维修的要求,并保持可信事故的放射性后果在可接受的法定限值以内(Hick 等,1975)。这意味着需要了解裂变产物释放的机理,并进行统计试验。对正常的反应堆条件下,这种试验已在材料试验堆及动力堆中进行过。某些试验在回路中进行,裂变产物的释放可连续测量,从裂变产物释放量的增加很容易发现燃料颗粒的破损。在这些试验中,改变了不同的参数,它们包括燃耗,燃料温度和快中子注量,或者包覆层受到的剂量。这些试验完成后,通常是在屏蔽的小室中进行破坏性检查,观察燃料的结构与观察到的释放间的关系。

某些燃料的试验在非正常条件下进行,达到了 2500℃这样高的温度(IAEA,1990)。

已经观察到对燃料性能有限制的现象如下：

压力引起的破损。这是由于颗粒内产生裂变气体的压力所致。这种压力承载到SiC层上产生张应力。这能够靠调节颗粒内部空洞的间距以及改变颗粒直径进行某种程度的控制，尽管这会引起制造价格的增加。

快中子对石墨层的损伤。如像本卷第5章中详细描述的那样，在快中子轰击下，石墨将产生收缩或生长，这取决于它的取向。这种结果能够在石墨层中产生应力而导致破损，这包括燃料和各层之间的分离。这可以通过改变涂层过程的参数来改变石墨的织构而加以克服。

化学破损或阿米巴(amoeba)效应。在温度梯度的作用下，在燃料颗粒的断面上产生不同的化学位，碳可以从颗粒的这一边转移到另一边，引起碳层的“腐蚀”和破损(图2-44)。这可以通过改变堆芯设计，减小温度梯度来避免。

碳化硅的腐蚀。像钯这种裂变产物对碳化硅的腐蚀一般只发生在某些极端的情况。因此，这只表示一种设计的限值，而不是严重的运行问题。

• p. 105 •

裂变产物释放。在正常情况和温度陡升时，广泛研究了裂变产物从完整颗粒中的释放(Flowers，1974；IAEA，1990)。一般来说，结果表明，1600℃是安全运行的上限温度。在1800℃时，裂变产物的释放急剧增加(图2-45)。铯、锶和银这三种金属裂变产物，在正常运行温度时可以扩散穿过包覆层，这是给予它们关心的原因。特别是银，它在低至1250℃时，似乎还会扩散穿过SiC层。这是由于晶界扩散过程。这种效应导致了吸气剂的开发。放在颗粒内的吸气剂，在氧化物燃料中可俘获过剩的氧和某种裂变产物，阻止它们的迁移。最终目标是一种氧——裂变产物的综合吸气剂。一般来说，像铝和锆这种活性元素的氧化物或碳化物，看来是有效的吸气剂。

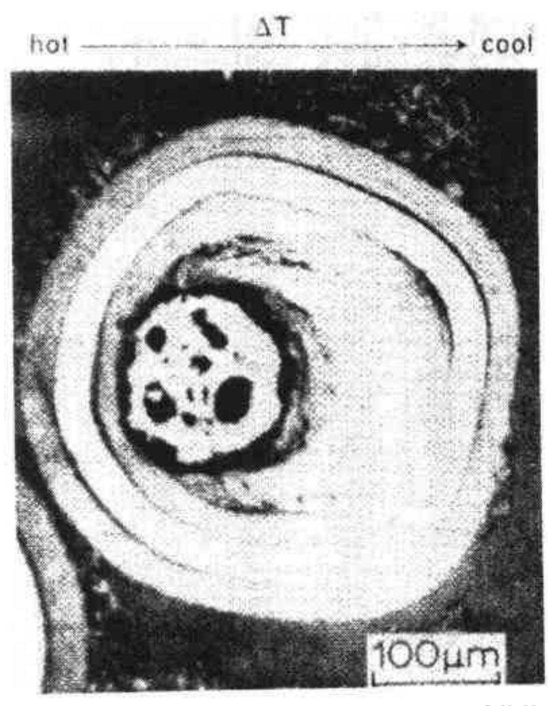


图2-44　在辐照后的UO_2中，一个阿米巴迁移的极端例子

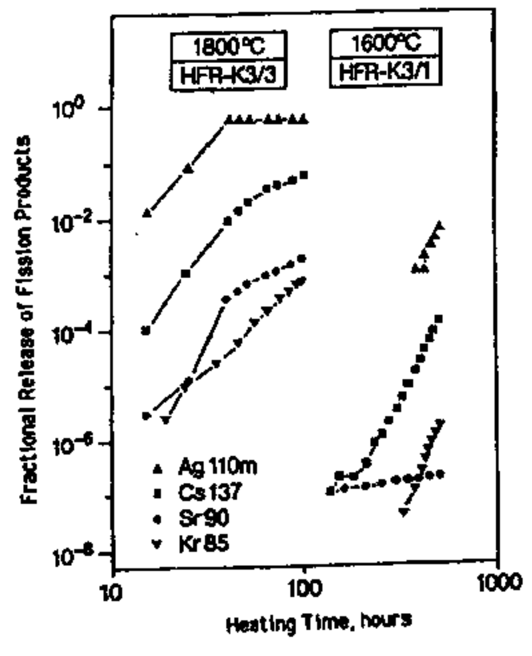


图2-45　典型的HTGR燃料辐照后在恒温(1600℃或1800℃)保温不同时间的裂变产物释放

2.11 参考文献

Aitken, E. A. (1990), personal communication.

ANL (Argonne Natl. Lab.) (Ed.) (1964a), *Reactor Devel. Program Prog. Rep.* Argonne, IL: ANL (ANL-6860), p. 97.

ANL (Argonne Natl. Lab.) (Ed.) (1964b) *Reactor Devel. Program Prog. Rep.* Argonne, IL: ANL (ANL-6880), p. 72.

Aronin, L.R., Klein, J. L. (1954), *Use of a Density (Specific Volume) Method as a Sensitive Absolute Measure of Alloy Composition, and Its Application to the Aluminum–Uranium System.* Cambridge, MA: Nuclear Metals, Inc. (NMI-1118).

Baker, L., Bingle, J. D. (1964), in: *Chem. Eng. Divis. Semiannu. Rep., Jan.–June 1964.* Argonne, IL: ANL (ANL-6900), pp. 298–303.

Baker, L., Bingle, J. D., Warchal, R., Barnes, C. (1964), in: *Chem. Eng. Divis. Semiannu. Rep., July–Dec. 1963.* Argonne, IL: ANL (ANL-6800), pp. 390–402.

Barin, I., Knacke, O. (1973), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances.* Heidelberg: Springer-Verlag.

Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O. (1977), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances,* Supplement. Heidelberg: Springer-Verlag.

Barney, W. K., Wemple, B. D. (1958), *Metallurgy of Irradiated UO_2-Containing Fuel Elements,* Schenectady, NY: Knolls Atomic Power Lab. (KAPL-1836).

Beeston, J. M., Hobbins, R. R., Gibson, G. W., Francis, W. C. (1980), *Nucl. Technol. 49,* 136–149.

Beeston, J. M., Miller, L. G., Brown, K. R., McGinty, D. M. (1984), *ELAF Failed Fuel Plate Examination.* Idaho Falls, ID: EG & G Idaho, Inc (EGG-SE-6696).

Berman, R. M. (1960), *An X-Ray Diffraction Study of Irradiated Fluorite-Type Materials.* Pittsburgh, PA: Westinghouse (WAPD-BT-21), p. 33–42.

Berman, R. M. (1963), *Nucl. Sci. Eng. 16,* 315–328.

Berman, R. M., Bleiberg, M. L., Yeniscavich, W. (1960), *J. Nucl. Mater. 2,* 129–140.

Bethune, B. (1969), *J. Nucl. Mater. 31,* 197–202.

Billington, D. S. (1956), *Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy,* Vol. 7, P/744. New York: United Nations, pp. 421–432.

Bleiberg, M. L., Yeniscavich, W, Gray, R. G. (1961), *Effect of Burnup on Certain Ceramic Fuel Materials,* Pittsburgh, PA: Westinghouse (WAPT-T-1274).

Bleiberg, M. L., Berman, R. M., Lustman, B. (1963), *Radiation Damage in Reactor Materials.* Vienna: IAEA, pp. 319–428.

Bloch, J. (1962). *J. Nucl. Mater. 6,* 203.

Borie, B. S. (1951), *J. Met. (Trans. AIME) 3,* 800–802.

Boucher, R. (1959), *J. Nucl. Mater. 1,* 13–27.

Chase, M. W., Jr., Davies, C. A., Downey, J. R., Jr., Fruip, D. J., McDonald, R. A., Syverud, A. N. (1986), *JANAF Thermochem. Tables,* 3rd. ed. New York: American Institute of Physics.

Chiotti, P., Katcley, J. A. (1969), *J. Nucl. Mater. 32,* 135–145.

Copeland, G. L., Martin, M. M. (1982), *Nucl. Technol. 56,* 547–552.

Copeland, G. L., Snelgrove, J. L. (1983), *Proc. Int. Mtg. on Research and Test Reactor Core Conversions from HEU to LEU Fuels, Argonne, IL, Nov. 8–10, 1982.* Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-4, CONF-821155), pp. 79–87.

Cordfunke, E. H. P., Konings, R. J. M. (Eds.) (1990), *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products.* Amsterdam: North-Holland, pp. 669–671.

Crawford, J. H., Wittels, M. C. (1954), *1st Geneva Conf. Peaceful Uses At. Energy,* Vol. 7, P/753. New York: United Nations, pp. 654–665.

Davies, N. F., Forrester R. E. (1970), *Effects of Irradiation on Hydrided Zirconium–Uranium Alloy.* Canoga Park, CA: Atomics International (AI-AEC-12963).

Dienst, W., Nazaré, S., Thümmler, F. (1977). *J. Nucl. Mater. 64,* 1–13.

Dittmer, J. O. (1969), M.S. Thesis, Idaho State University, unpublished.

Domagala, R. F., Wiencek, T. C., Snelgrove, J. L., Homa, M. I., Heinrich, R. R. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65,* 1164–1170.

Fleming, J. D., Johnson, J. W. (1963a), *Trans. Am. Nucl. Soc. 6,* 158–159.

Fleming, J. D., Johnson, J. W. (1963b), *Nucleonics 2 (No. 5),* 84–87.

Flowers, B. H. (1974), *Proc. BNES Int. Conf.,* London, 1973. London: British Nuclear Energy Society.

Fortescue, P. (1957), *Nucl. Power 2,* 381.

Gibson, G. W. (1963), in: *Annu. Prog. Rep. on Fuel Element Development for FY, 1963:* Gibson, G. W., Graber, M. J., Francis, W. C. (Eds.). Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-16934), pp. 25–26.

Gibson, G. W. (1967), *The Development of Powdered Uranium–Aluminide Compounds for Use as Nuclear Reactor Fuels.* Idaho Falls, ID: Idaho Nuclear Corporation (IN-1133).

Gibson, G. W., Francis, W. C. (1962), *Annu. Prog. Rep. on Fuel Element Development for FY, 1962.* Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-16799), pp. 9–15, 91.

Gibson, G. W., Shupe, O. K. (1962), *Annu. Prog. Rep. on Fuel Element Development for FY, 1961.* Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-16727), pp. 18–20, 38–43.

Gimple, M. L., Huntoon, R. T. (1957), *Properties of Aluminum–Uranium Alloys Containing 16 to 45 Percent Uranium.* Aiken, SC: DuPont (DP-256).

Gómez, J., Morando, R., Pérez, E. E., Giorsetti, D. R., Copeland, G. L., Hofman, G. L., Snelgrove, J. L. (1985), *Proc. 1984 Int. Mtg. on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-6, CONF 8410173), pp. 86–104.

Graber, M. J. (1963), in: *Annu. Prog. Rep. on Fuel Element Development for FY, 1963:* Gibson, G. W., Graber, M. J., Francis, W. C. (Eds.). Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-16934), pp. 21–25.

Graber, M. J. (1964), in: *Annu. Prog. Rep. on Reactor Fuels and Materials Development for FY, 1964:* Graber, M. J., Zelenzy, W. F., Gibson, G. W. (Eds.). Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-17037), pp. 16–22.

Graber, M. J., Zukor, M., Gibson, G. W. (1966), in: *Annu. Prog. Rep. on Reactor Fuels and Materials Development for FY, 1966:* Francis, W. C., Moen, R. A. (Eds.). Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company – Atomic Energy Division (IDO-17218), pp. 52–58.

Gray, L. W., Kerrigan, W. J. (1978), *Exothermic Reactions Leading to Unexpected Meltdown of Scrap Uranium–Aluminum Cermet Cores During Outgassing*. Aiken, SC: DuPont (DP-1485).

Gray, L. W., Peacock, H. B. (1989), *A Differential Thermal Analysis Study of the Effect of Tramp Impurities on the Exothermic U_3O_8–Al Reactions*. Aiken SC: DuPont (DP-1770).

Gregg, J. L., Crouse, R. S., Werner, W. J. (1967), *Swelling of UAl_3–Al Compacts*. Oak Ridge TN: ORNL (ORNL-4056).

Gulden, T. D., Harmon, D. P., Stansfield, O. M. (1975), *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements*. London: The Metals Society, pp. 341–351.

Hick, H., Graham, L. W., Nabielek, H., Rowland, P. R., Faircloth, R. L., Brown, P. E. (1975), *Gas-Cooled Reactors*. Vienna: IAEA, I, 203.

Hobbins, R. R. (1973), unpublished.

Hofman, G. L. (1986a), *Nucl. Technol. 72*, 338–344.

Hofman, G. L. (1986b), *J. Nucl. Mater. 140*, 256–263.

Hofman, G. L. (1987), *Nucl. Technol. 77*, 110–115.

Hofman, G. L. (1993), *Proc. 1988 Int. Mtg. on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, San Diego, CA, Sept. 19–22, 1988*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-13, CONF-8809221), pp. 92–110.

Holden, A. N. (1967), *Dispersion Fuel Elements*. New York: Gordon and Breach Science Publ.

Hrovat, M. F., Hassel, H. W. (1983a), *Proc. Int. Mtg. on Research and Test Reactor Core Conversions from HEU to LEU Fuels, Argonne, IL, Nov. 8–10, 1982*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-4, CONF-821155), pp. 171–182.

Hrovat, M. F., Huschka, H., Koch, K. H., Nazaré, S., Ondracek, G. (1983b), *Proc. Int. Mtg. on Dev., Fab., and Application of Reduced Enrichment Fuels for Research and Test Reactors*, Argonne, IL, *Nov. 12–14, 1980*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-3, CONF-801144), pp. 201–221.

IAEA (1990), *Gas Cooled Reactor Design and Safety*. Tech. Rep. Ser. No. 312. Vienna: IAEA.

Issorow, S. (1957), *J. Met. (Trans. AIME) 9*, 1236–1239.

Jesse, A., Ondracek, G., Thümmler, F. (1971), *Powder Metall. 14*, 289.

Jones, T. I., McGee, I. J., Norlock, L. R. (1960), *Some Properties of Aluminum–Uranium Alloy in the Cast, Rolled and Annealed Conditions*. Chalk River, ON: AECL (AECL-1215).

Jones, T. I., Street, K. N., Scoberg, J. A., Baird, J. (1963), *Can. Metall. Q. 2 (No. 1)*, 53–72.

Kangilaski, M. (1966), *The Effect of Nuclear Radiation on Dispersion Fuel Materials*. Columbus, OH: Radiation Effects Information Center, Battelle Memorial Institute (REIC-40).

Keller, D. L. (1961), *Nucleonics 21*, 48.

Kim, C. K., Kuk, I. H. (1992), *Proc. Int. Mtg. Reduced Enrichment Res. Test Reactors, Jakarta, Indonesia, Nov. 2–6, 1991*. Jakarta: BATAN, in press.

Krug, W., Groos, E., Seferiadis, J., Thamm, G. (1993), *Proc. 1988 Int. Mtg. Reduced Enrichment Res. Test Reactors, San Diego, CA, Sept. 19–22, 1988*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-13, CONF-8809221), pp. 155–181.

Kubaschewski, O., Evans, E. L., Alcock, C. B. (1967), *Metall. Thermochem*. Oxford: Pergamon Press, pp. 205–209.

Lacy, C. E., Leary, E. A. (1958), *Irradiation Performance of Highly Enriched Fuel*. Schenectady, NY: Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL-1952).

Lambert, J. D. B. (1968), in: *Metall. Soc. Confs.*, Vol. 42: Holden, A. N. (Ed.). New York: Gordon and Breach.

Lillie, A. F. (1973), *Zirconium Hydride Fuel Element Performance Characteristics*. Canoga Park, CA: Atomics International (AI-AEC-13084).

Marra, J. E., Peacock, H. B. (1990), *Reactions During the Processing of U_3O_8–Al Cermet Fuels*. Aiken, SC: Westinghouse Savannah River Company (DP-1776).

Martin, M. M., Richt, A. E., Martin, W. R. (1973), *Irradiation Behavior of Aluminum-Base Dispersion Fuels*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-4856).

Martin, W. R., Weir, J. R. (1964), *Mechanical Properties of X8001 and 6061 Aluminum Alloys and Aluminum-Base Fuel Dispersion at Elevated Temperatures*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-3557).

Miller, L. G., Beeston, J. M. (1986), *Extended Life Aluminide Fuel Final Rep.* Idaho Falls, ID: EG&G Idaho, Inc. (EGG-2441).

Mondolfo, L. F. (1976): *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. London: Butterworth.

Nazaré, S. (1984), *J. Nucl. Mater. 124*, 14–24.

Nazaré, S., Ondracek, G., Thümmler, F. (1970), *UAl_3-Al as Dispersion Fuel for High Flux Reactors*. Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (KfK 1252), p. 59.

Nazaré, S., Ondracek, G., Thümmler, F. (1975), *J. Nucl. Mater. 56*, 251–259.

Oetting, F. L., Rand, M. H., Ackermann, R. J. (1976), in: *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds*, Part 1: *The Actinide Elements*. Vienna: IAEA, pp. 14–20, 45, 74–81.

Parker, G. W., Creek, G. E., Barton, C. J., Martin, W. J., Lorenz, R. A. (1967), *Out-of-Pile Studies of Fission-Product Release from Overheated Reactor Fuels at ORNL, 1955–1965*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-3981).

Pasto, A. E., Copeland, G. L., Martin, M. M. (1982), *Ceram. Bull. 61, No. 4*, 491–496.

Peacock, H. B. (1983a), *Study of the U_3O_8–Al Thermite Reaction and Strength of Reactor Fuel Tubes*. Aiken, SC: DuPont (DP-1665).

Peacock, H. B. (1983b), *Proc. Int. Mtg. Reduced Enrichment Res. Test Reactors, Oct. 24–27*, 1983. Tokai, Jpn.: JAERI (JAERI-M 84-073), pp. 77–84.

Peacock, H. B. (1990a), *Properties of U_3O_8–Aluminum Cermet Fuel*. Aiken, SC: Westinghouse Savannah River Co. (WSRC-RP-89-981, Rev. 1).

Peacock, H. B. (1990b), personal communication.

Peacock, H. B., Frontroth, R. L. (1989), *Properties of Aluminum–Uranium Alloys*. Aiken, SC: Westinghouse Savannah River Co. (WSRC-RP-89-489), pp. 30–31, 41.

Posey, J. C. (1983), in: *Proc. Int. Mtg. on Research and Test Reactor Core Conversions from HEU to LEU Fuels, Argonne, IL, Nov. 8–10, 1982*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-4, CONF-821155), pp. 117–133.

Rest, J., Hofman, G. L. (1990), in: *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids:* Donnelly, S. E., Evans, J. M. (Eds.). New York: Plenum Press.

Richt, A. E., Knight, R. W., Adamson, G. M. (1971), *Postirradiation Examination and Evaluation of the Performance of HFIR Fuel Elements*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-4714).

Richt, A. E., Leiten, C. F., Beaver, J. (1962), in: *Res. Reactor Fuel Element Conf., Gatlinburg, TN, Sept. 17–19, 1962*, Vol. 2. Oak Ridge, TN: USAEC (TID-7642), pp. 469–488.

Runnalls, O. J. C., Boucher, R. R. (1965), *Trans. Met. Soc., AIME 233*, 1726–1732.

Saito, M., Futamura, Y., Nakata, H., Ando, H., Sakurai, F., Ooka, N., Sakakura, A., Ugajin, M., Shirai, E. (1989), *Further Data of Silicide Fuel for the LEU Conversion of JMTR*, presented at: *Int. Symp. Research Reactor Safety, Operations and Modifications, Chalk River, Ontario, Canada, Oct. 23–27, 1989*. Vienna: IAEA (IAEA-SM-310/59P).

Saller, H. A. (1956), *Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 9, P/562. New York: United Nations, pp. 214.

Samoilov, A. G., Kashtanov, A. I., Volkov, V. S. (1965), Engl. Translation: Aladjem, A. (1968), *Dispersion-Fuel Nuclear Reactor Elements*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations.

Samsonov, G. V. (Ed.) (1978), Engl. Translation, revised and corrected: Johnston, R. K. (1982), *The Oxide Handbook*, 2nd ed. New York: IFI/Plenum Data Co., pp. 20–31.

Sears, D. F. (1993), *Proc. Int. Mtg. on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Newport, RI, Sept. 23–27*, 1990. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-18, CONF-9009108), pp. 33–42.

Sheldon, R. I., Peterson, D. E. (1989), *Bull. Alloy Phase Diagrams 10 (2)*, 165–171.

Shepherd, L. R., Brown, P. E., Nabielek, H. (1982), *Gas-Cooled Reactors Today*, Vol. II. London: British Nuclear Energy Society, p. 123.

Shibata, T., Tamai, T., Hayashi, M., Posey, J. C., Snelgrove, J. L. (1984), *Nucl. Sci. Eng. 87*, 405–417.

Shimizu, H. (1965), *The Properties and Irradiation Behavior of U_3Si_2*. Canoga Park, CA: Atomics International (NAA-SR-10621).

Simnad, M. T. (1971), *Fuel Element Experience in Nuclear Power Reactors*. New York: Gordon and Breach.

Simnad, M. T. (1972), *Review of UZr-Hydride Driver Fuel Elements for Thermionic Reactors*. San Diego, CA: General Atomic Company (Gulf-GA-A11075).

Simnad, M. T. (1980), *The U–ZrH_x Alloy: Its Properties and Use in TRIGA Fuel*. San Diego, CA: General Atomic Company (E-117-833).

Simnad, M. T., Foushee, F. C., West, G. B. (1976), *Nucl. Technol. 28*, 31–56.

Snelgrove, J. L. (1992), *Heat Transfer – San Diego 1992, AIChE Symp. Ser. No. 288*, Vol. 88. New York: AIChE, pp. 305–314.

Snelgrove, J. L., Domagala, R. F., Hofman, G. L., Wiencek, T. C., Copeland, G. L., Hobbs, R. W., Senn, R. L. (1987), *The Use of U_3Si_2 Dispersed in Aluminum in Plate-Type Fuel Elements for Research and Test Reactors*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-11), pp. 22–23.

Stahl, D. (1982), *Fuels for Research and Test Reactors, Status Review: July 1982*. Argonne, IL: ANL (ANL-83-5).

Stewart, H. B., Dahlberg, R. C., Goeddel, W. V., Trauger, D. B., Kasten, P. R., Lotts, A. L. (1972), in: *Proc. 4th Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 4. Vienna: IAEA, p. 433.

Taleyarkhan, R. P. (1990), *Proc. Int. Topical Mtg. on Safety, Status and Future of Non-Commercial Reactors and Irradiation Facilities, Boise, ID, Sept. 30 – Oct. 4, 1990*, La Grange Park, IL: American Nuclear Society, pp. 371–380.

Thümmler, F., Lilienthal, H. E., Nazaré, S. (1969), *Powder Metall. 12 (No. 23)*, 1–22.

Thurber, W. C., Beaver, R. J. (1959), *Development of Silicon-Modified 48 wt.% U–Al Alloys for Aluminum Plate-Type Fuel Elements*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-2602).

Thurber, W. C., McQuilkin, F. R., Long, E. L., Osborn, M. F. (1964), *Irradiation Testing of Fuel for Core B of the Enrico Fermi Fast Breeder Reactor*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-3709).

Toft, P., Jensen, A. (1986), in: *Reduced Enrichment for Research and Test Reactors – Proc. of an Int. Mtg., Petten, The Netherlands, Oct. 14–16, 1985:* von der Hardt, P., Travelli, A. (Eds.). Dordrecht, The Netherlands: D. Reidel Publishing Co., pp.

373–381.
Une, K., Nogita, K., Kashibe, S., Imamura, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 65–72.
Walker, C. T., Kameyama, T., Kitajima, S., Kinoshita, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 73–79.
Werner, W. J., Barkman, J. R. (1967), *Characterization and Production of U_3O_8 for the High Flux Isotope Reactor*. Oak Ridge, TN: ORNL (ORNL-4052).
Whitcare, R. F. (1990), *The UAl_x Fuel Dispersion System*. Idaho Falls, ID: EG&G Idaho, Inc. (EGG-PRP-8783, Rev. 2).
Williams, R. K., Graves, R. S., Domagala, R. F., Wiencek, T. C. (1988), in: *Thermal Conductivity*, Vol. 19: Yarbrough, D. W. (Ed.). New York: Plenum Publishing Corporation, pp. 271–278.
Wood, J. C., Foo, M. T., Berthiaume, L. C. (1982), in: *Proc. Int. Mtg. on Research and Test Reactor Core Conversions from HEU to LEU, Argonne, IL. Nov. 8–10, 1982*. Argonne, IL: ANL (ANL/RERTR/TM-4, CONF-821155), pp. 57–74.
Woodley, R. E. (1986), *The Release of Fission Products from Irradiated SRP Fuels at Elevated Temperature – Data Report on the First Stage of the SRP Source Term Study*. Hanford, WA: HEDL (HEDL-7598).
Woodley, R. E. (1987), *Release of Fission Products from Irradiated SRP Fuels at Elevated Temperatures – Data Report on the Second Stage of the SRP Source Term Study*. Hanford, WA: HEDL (HEDL-7598).
Yeniscavich, W., Bleiberg, M. L. (1960), in: *Bettis Technical Review*. Pittsburgh, PA: Westinghouse Electric Company (WAPD-BT-20), pp. 1–21.
Zelenzy, W. F. (1964), in: *Annu. Prog. Rep. on Reactor Fuels and Materials Development for FY, 1964*: Graber, M. J., Zelenzy, W. F., Gibson, G. W. (Eds.). Idaho Falls, ID: Phillips Petroleum Company-Atomic Energy Division (IDO-17037), pp. 2–9.

一般阅读资料

Frost, B. R. T. (1982), *Nuclear Fuel Elements – Design, Fabrication and Performance*. Oxford: Pergamon Press.
Holden, A. N. (1967), *Dispsersion Fuel Elements*. New York: Gordon and Breach.
Holden, A. N. (Ed.) (1968), *High-Temperature Nuclear Fuels*. New York: Gordon and Breach.
Holden, R. B. (1966), *Ceramic Fuel Elements*. New York: Gordon and Breach.
Samoilov, A. G., Kashtanov, A. I., Volkov, V. S. (1965), Engl. Translation: Aladjem, A. (1968), *Dispersion-Fuel Nuclear Reactor Elements*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations.

3 氧化物燃料

John D. B. Lambert and Robert Strains
Argonne National Laboratory, Argonne, IL., U. S. A.
(张凤林 译 邹从沛 校)

目录

符号与缩语表

A	因子
a,b,y	化学比变量
a,b,c	常数
B	燃耗
C	某种杂质尺寸的一半
d	层厚
D	扩散常数
D^{M}	阳离子扩散常数
D^{0}	阴离子扩散常数
D^{*}	有效扩散常数
E	能量;杨氏模量
f	裂变
F	裂变率
F_{g},F_{u}	气体释放份数
G	晶粒尺寸
H	热产生率
$k(T)$	热导率
k_{p}	多孔然料的热导率
k_{0}	全密实燃料的热导率
k_{∞}	反应性
$L(T),L(273)$	分别为在温度 T 和 273K 时的长度
n	中子
O/M	氧与金属比
P	能量份数
Q	激活能
R	普适气体常量
r	燃料半径
r_{b}	桥环的半径
r_{0}	芯块半径
T	绝对温度
T_{c}	脆性-延性转变温度
T_{ic}	包壳内表面温度
T_{m}	熔点
T_{s}	燃料表面温度
T_{0}	燃料中心温度
T_{t}	转变温度

ΔV	肿胀引起的体积变化
W	相关作用深度
a	晶格参数
α	α粒子
γ_i	比表面能
ϵ	稳态蠕变率
χ	倒数的中子扩散长度
λ_i	衰变常数
ν	泊松比
ξ,χ	化学比变量
ρ	密度
σ	应力
σ_f	断裂应力
ADU	重铀酸铵
AFA	改进燃料组件
AGR	改进气冷反应堆
AISI	美国钢铁学会
ANL	阿贡国立实验室
AUC	碳酸铀铣铵
BNES	英国核能学会
BR(-3)	比利时反应堆 3
BWR	沸水反应堆
CANDU	加拿大氘-铀反应堆
CEA	法国原子能委员会
cps	每秒计数
DFR	唐瑞快中子实验堆
DN	缓发中子
dpa	每个原子的位移
EBR(-Ⅰ)	实验增殖反应堆Ⅰ
EC	欧洲共同体
EFR	欧洲快中子反应堆
EGU	氧化铀的外凝胶
EPMA	电子探针微观分析
FBR	快中子增殖反应堆
f.c.c	面心立方
FCCI	燃料-包壳化学相互作用
FCMI	燃料-包壳机械相互作用
FFTF	快中子通量试验装置
FSRP	燃料-钠反应产物

GETR　通用电气试验反应堆
HTR　高温气冷反应堆
IAEA　国际原子能机构
IDR　全干工艺
IFR　一体化快中子反应堆
IMA　离子探针显微分析
JAES　日本原子能学会
JOG　联合氧化物增益
KFK　卡尔斯鲁厄核研究中心
KNK(Ⅱ)　紧凑型钠冷反应堆装置
KWU　电站联盟
LHGR　线发热率
LWGR　轻水石墨慢化反应堆
LWR　轻水反应堆
MAP　制造自动化工艺
MOX　混合氧化物
NPD　示范性核电站
NRX　核反应堆试验
OAD　草酸二酰氨
OK　无味煤油
PCI　芯块-包壳机械相互作用
PFR　原型快中子反应堆
PHWR　压力重水反应堆
ppm　百万分之几
PVA　聚乙烯醇
PWR　压水反应堆
QC　质量控制
RBCB　超越包壳破损限运行模式
RF　射频
SCC　应力腐蚀破裂
SEM　扫描电子显微镜
SGHWR　产生蒸汽的重水反应堆
SGMP　溶胶-凝胶微球制芯块
SPX　超凤凰
TBP　*n* 磷酸三丁酯
TD　理论密度
TEM　透射电子显微镜
THORP　热氧化物后处理厂
t(HM)　吨(重金属)

TMI(-2)	三哩岛 2 反应堆
USAEC	美国原子能委员会
VFP	挥发性裂变产物
XRF	X 射线荧光

3.1 序　　言

在20世纪50年代一直用金属铀。但在目前的核工业界，氧化铀和氧化钚已成为主要燃料。例如，按1990年8月的统计，全世界413座反应堆总发电量为315GW，其中375座是采用天然铀或稍加浓铀(0.7%－4%^{235}U)的二氧化铀烧结芯块作为燃料。还有4或5个压水堆(PWR)采用3%－7%的PuO_2作燃料即MOX燃料，不用富集的UO_2。最后，5个目前的快中子增殖反应堆(FBR)使用$(U,Pu)O_2$作为燃料，通常含有25%Pu和75%天然的铀。总起来说，使用氧化物作燃料的反应堆占核反应堆发电总量的97.9%(表3-1)。

表3-1　全世界运行着核动力装置的功率在30MW(e)以上(1990年8月)[a]

反应堆类型	总数(氧化物燃料)[b]	
	数　量	GW(e)
压水轻水反应堆(PWR)	233 (233)	197.69
沸腾轻水反应堆(BWR)	87 (87)	69.97
气冷反应堆，包括改进型气冷反应堆(AGR)	39 (14)	13.56 (8.44)
压力重水反应堆(PHWR或CANDU)	29 (29)	14.88
轻水冷却石墨慢化反应堆(LWGR)	20 (17)	15.01 (14.61)
液态金属快中子增殖反应堆[c](FBR)	5 (5)	2.38
总数	413 (385)	314.67 (307.97)

a　取自Nuclear News(1990)；

b　在括弧里的数是指以氧化物为燃料的反应堆；

c　包括超凤凰堆，1990年7月停堆。

目前几乎全都使用氧化物燃料，这种可靠的燃料经历了35年多的发展历史，此期间对于可行的加工方法，很多重要性质，辐照行为的每一细小差别都进行了研究。这种进展反映在数百篇文献中，如核材料杂志中。对氧化物的几乎每一种性能都不断地进行讨论，包括从1961年Belle关于UO_2的性能和早期应用的专著，到1991年欧洲材料研究协会在斯特拉斯堡召开会议的会议录，讨论了轻水堆UO_2在非常高的燃耗下最新结果。

在本章不试图去解释大量的有关氧化物燃料的文献，只是从总的核燃料循环角度作一些评述。首先简述其特性，以与其它类型燃料区别，进而讲其发展历史、目前应用、制造、后处理、性质，最后讨论辐照性能。关于FBR氧化物元件性能在本卷第11章做更详细讨

论。关于辐照过的轻水堆燃料的化学问题在第12章叙述，因为它是属于核废物的处理问题。

3.2 氧化物主要特性

3.2.1 结构和性质

·p.115·

图3-1示出了$UO_{2.00}$的晶胞，属面心立方，U^{4+}正离子在CaF_2结构中(空间群$Fm\bar{3}m$)。在晶胞的中心留有空间可容纳裂变产物，使UO_2(和$(U,Pu)O_2$)具有辐照稳定的特点。燃料能够容易地获得氧间隙原子以形成超化学比的$UO_{2+\xi}$。在高温下ξ可高达0.25；当温度降低时可析出U_4O_9。在高温和低的氧分压时可形成次化学比的氧化铀$UO_{2-\xi}$；当冷却时复原成正化学比的UO_2并析出金属铀。像Markin和Street所描述的那样(1967)，在UO_2和PuO_2间形成完全的取代固溶体。

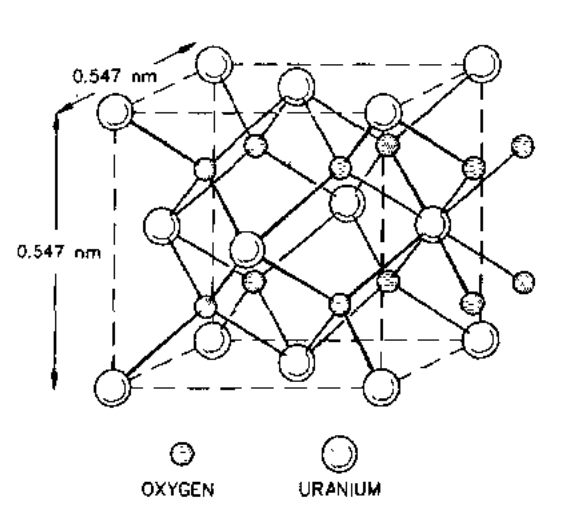


图3-1 正化学比UO_2的晶胞

表3-2列出了UO_2和$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$的主要性质。3.5部分详细讨论了这些性质。两种燃料一直到熔点都是单相*，但是热物理性能随氧含量变化而有很大变化，如当化学比在2上下有小的偏离时，其熔点、热传导和强度降低，蠕变和裂变产物迁移增加；对于附加氧化钚的情况也相同。随着燃耗增加氧的活性稍有增加，因为在裂变期间释放出来的氧没有完全被裂变产物所吸收，见Kleykamp近期的评述(1985)。对于$(U,Pu)O_2$来说，这一影响就更加显著。所以FBR燃料的初始氧对金属比取为1.97就是为了限制包壳氧化。

·p.116·

尽管用电沉积法可从低温溶液中生长出氧化物单晶(Robins,1961)，但是由于他们的熔点高(～2800℃)和脆性所以用常规的粉末冶金方法以商业规模生产UO_2和$(U,Pu)O_2$：先把具有高的比表面积的粉末压成圆柱芯块，再在1600～1700℃下烧结成93%－97%的理论密度**。多晶体燃料的微结构中分散着残留的孔隙。在堆内低温下，2－3μm的气孔消失很慢，因而这种尺寸的气孔可以补偿裂变产物肿胀。1μm以下气孔在辐照下消失很快(Freshley等,1976)，因而在制造时要最大限度减小以避免燃料快速密实和防止在加压的轻水堆环境下发生包壳倒塌。

在室温条件下，氧化物燃料是又硬又脆的材料，但在一定温度和应力水平下会产生塑性变形，此时蠕变控制变形。例如，UO_2从脆性向延性的转变取决于应变率和晶粒尺寸，但

* 在$0.8T_m$时，萤石结构中发生少量有序-无序相转变，参见Dworkin和Bredig(1968)。

** 无孔隙时的理论(X射线)密度(TD)，$UO_{2.00}$百分之百理论密度为$10.96g/cm^3$。

是这一转变发生在1100－1400℃(Evans和Davidge，1969)。辐照的存在会增加热蠕变，并引起低温下的无热蠕变(Solomon等，1971)。尽管存在这些促进裂纹愈合的机理，热压和燃料密实，在开始裂开的附近仍然存在着显著的芯块和包壳机械相互作用，在存在裂变产物时可导致包壳破坏(3.6.6.1)。

表3-2　正化学比UO_2和$(U,Pu)O_2$燃料的热物理性能

性　　质	$UO_{2.00}$	$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2.00}$
晶体系统	f.c.c(CaF_2型)	f.c.c(CaF_2型)
晶格参数(nm)	0.54705±0.00003	0.54559±0.00005
熔点(℃)	2865±15	2810±25
理论密度(g/cm^3)	10.96	11.04
热膨胀($℃^{-1}$)25－1000℃	10.1×10^{-6}	10.3×10^{-6}
热导率($W\cdot m^{-1}\cdot ℃^{-1}$)500℃	4.3	4.1
1000℃	3.1	2.9
热容[a](kJ/mol℃)	96.2	104.6
热焓(kJ/mol)	122.6	122.6[b]
塞贝克温差电动势系数(μV/℃)	～100	～500
电阻率(Ω·cm)	2×10^{3}	4×10^{4}
杨氏模量(MPa)	1.93×10^{5}	1.40×10^{5}[f]
剪切模量(MPa)	7.7×10^{4}	5.5×10^{4}[f]
泊松比	0.30	0.28－0.29

[a] 在1500℃；

[b] O/M为1.98时。

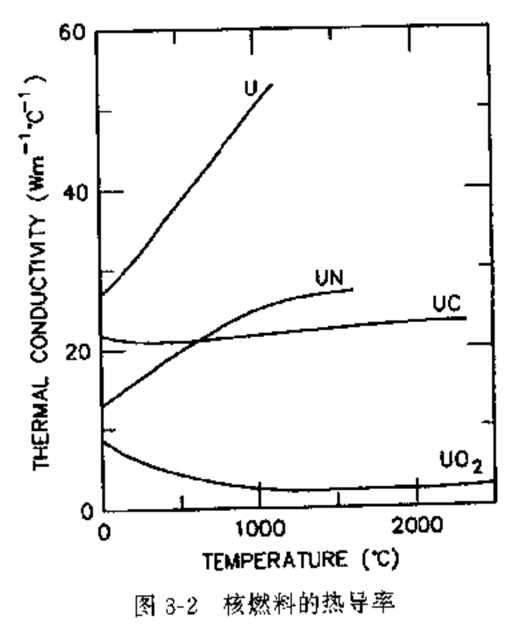


图3-2　核燃料的热导率

3.2.2　辐照性能

在所有核燃料中，UO_2的热导率最低(图3-2)，即使在孔隙较低、非正化学比、存在氧化钚和有裂变产物生成时都是这样。当放在堆内存在裂变内热源的情况下，这一低的热导率引起高温和陡的温度梯度，由于氧化物的脆性和高的热膨胀率，在反应堆启动和停堆时芯块要开裂。与金属燃料不一样，UO_2和$(U,Pu)O_2$一直到熔点都是单相的，但是存在重结构现象，即在高于1400℃时发生晶粒长大，在高于1700℃时由于蒸发凝结机理产生气孔迁移(Nichols，1969)。与其它影响一起，晶粒长大和气孔迁移可使燃料内部高温区的裂纹愈合，并促进燃料

肿胀和非溶性裂变气体 Xe 和 Kr 以及挥发性裂变产物 Cs,I,Br 和 Te 的释放。为了把具有薄壁包壳的 LWR 元件的肿胀和裂变气体释放减至最小,将其中心温度保持在 1400℃以下。图 3-3 对比列出 PWR UO_2在高燃耗下获得的低肿胀(Holzer 和 Stehle,1985)和英国早期在镁诺克斯反应堆的低燃耗的铀金属燃料中获得的高肿胀(Eldred 等,1973)。制造期间控制和选择 UO_2芯块的微观结构可平衡堆内密实和燃料肿胀(Maier 等,1988),因而一直把裁剪 UO_2芯块微观结构的能力作为提高 LWR 燃料卸料燃耗的主要因素。对比而言,FBR 元件被设计成具有大的裂变气体空腔,并具有更强的不锈钢包壳,因而这种元件运行在非常高的初始中心温度下以促进裂变气体释放(见 Ukai 等,1988)。

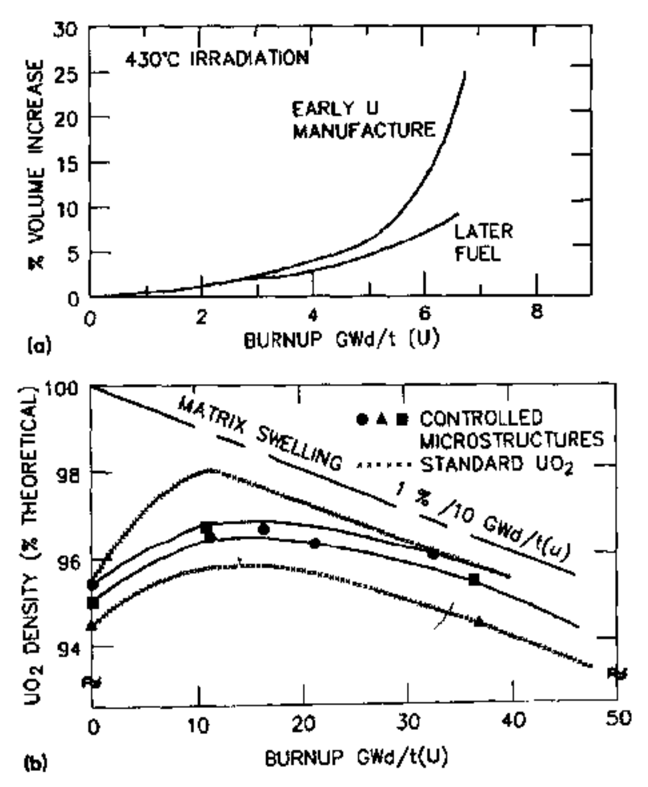


图 3-3 铀金属和 UO_2的肿胀。(a) 在铀-镁诺克斯反应堆中的铀金属[按照 Eldred 等(1973)];(b) 在 PWR 中正化学比的 UO_2[按照 Holzer 和 Stehle(1985)]

• p. 117 •

裂变气体和碘从缺陷元件的释放问题是辐射分解损伤问题,对于轻水堆一直被作为重点研究。Lewis 等人(1986)指出释放过程可以模型化:对于大的缺陷,用从 UO_2中扩散出来的模型(按衰变常数 λ_i的 $-\frac{1}{2}$次方的关系);对于中小缺陷,用从燃料-包壳间隙中扩散出来的模型(按 λ_i^{-1} 关系)。在功率剧增期间的燃料行为可用肿胀和温度增加引起的被保持裂变气体的释放来推导(Manzel 等,1985)。所引起的包壳变形作为解释 PCI 机理的手段已随堆直接测量(Lemaignan 等,1985),在失流情况下(因为 1979 年发生了 TMT-2 事故,这已不再是臆想的了)LWR 燃料的行为是被下述两个反应所支配:在元件内表面处(Hofmann 和 Kerwin-Peck,1984)锆锡合金包壳与 UO_2间的反应;在元件外表面处锆锡合

金包壳与蒸汽的反应。

对于 FBR 元件，包壳破坏时万一钠进入是允许的，钠与(U，Pu)O_2燃料发生反应在燃料表面生成铀钚酸钠($Na_3U_{1-y}PuO_4$)(Mignanelli 和 Potter，1986，1988)。尽管化合物具有低的密度(5.5g/cm^3)，可使初始包壳破口扩大，但钠对破口不起化学作用，破口能抑制在流动钠中可能发生的燃料损失(Lambert 等，1990 年)。

为了获得高的燃耗，在设计上把 FBR 燃料的平面密度取得较 LWR UO_2低，大约是 85%TD 对 95%TD 的关系(注：一种不存在燃料-包壳间隙且完全密实的燃料其平面密度为 100%TD)。

由于具有低的裂变气体保持能力并且包壳较强，这一低燃料密度导致在多数异常工况下对破损有大的裕度。例如，以每秒 0.1%的速率快速增加功率，一直到 60%超功率，尽管有燃料中心熔化和包壳应变，都没引起破坏。但是当大约 100%超功率时将发生破坏(Tsai 等，1985)。破坏阈值远高于运行反应堆的 15%的超功率停堆点。在更加苛刻和不太可能发生的工况下，熔化燃料的坍落，通道烧干以及钠沸腾引起的包壳熔化支配着燃料性能。在这些工况下，研究元件和堆芯的行为需要相当多的经费，其模型也是很复杂的。这一问题是多国计划的焦点，像 Treat 和 Cabri(Kussmaul 等，1986；Struwe 和 Wolff，1990)，并且它是关于 FBR 安全的大型会议的主题(例如，Lehto，1990)。与 PWR 和 FBR 燃料有关的主要安全问题已由 Gittus 等(1988)做了详尽的评述，本章不再赘述。

3.3 发 展 历 史

3.3.1 UO_2的早期应用

在 1940 年以前，商用 UO_2的年消耗量限制在 100－200t。它主要用于给玻璃制品着色，给瓷器生成彩色釉，并在一些工业流程中作为催化剂。出于这种目的所需要的小量 UO_2在实验室里就可生产。但是正如 Belle 在他的文章中所指出的那样，那时对这种材料的物理性质几乎一无所知。

随着核能的出现，这一形势迅速变化。在生产高纯度金属铀时为方便起见将 UO_2作为中间产品广泛用于早期试验中：芝加哥 1 号堆，它是第一个反应堆，含有 5630kg 金属铀和 36590kg UO_2和 U_3O_8。以后，开发出方法又建了设备，用天然矿石可生产成吨的 UO_2，再将其还原成金属铀，最终用于生产军用钚的反应堆中。

UO_2的首次民用是继 1948－1952 年美国成功开发了紧凑型 PWR 海军推进动力反应堆以后。在 1953 年确立了一个目标，即在宾夕法尼亚州的希平港建立一个陆上原型堆，以验证商用发电，这一工作一直到 1958 年在日内瓦召开第二次和平利用原子能会议的时候。Lustman(1981)写到：考虑在包壳破损的情况下对高温水有抗腐蚀性最后选择了 UO_2作为非富集的再生燃料；高富集度的 U－Mo 板作为第一活性区的"点火"燃料，在以后堆芯中采用 UO_2板(USAEC，1958)。很明显，为了可靠的运行，需要一种高度烧结并可重复生产的陶瓷产品，这一需要促使开发生产这种新燃料材料的商业制造方法并促进确定其主要的物理性质(Belle，1958)。

· p.119 ·

在1954—1957年间，美国和加拿大在Chalk River NRX反应堆(加拿大)的水回路中共同进行辐照研究，表明UO_2燃料在PWR典型的加氢水中具有良好的缺陷行为，并且在一直到25GWd/t(U)(2.5原子%)燃耗以前具有好的尺寸稳定性。相比之下，金属铀和合金具有高的肿胀倾向。这一行为使人们不太看重已察觉到的UO_2的下述缺点：热导率低；断裂强度低；热膨胀大；由于与包壳不能做成冶金结合形式，所以向冷却剂的热传导低；在辐照情况下易失去结晶性。但没发现这些缺点会过分影响燃料元件的性能(Eichenberg等，1957)。希平港反应堆在1957年提前建成并运行到1982年没出现问题，证明早期选择UO_2作为燃料是正确的。有关初期的开发情况见Burke(1986)的评述。

3.3.2 1958—1975年间反应堆的发展

在20世纪50年代中期，在北美和其它地区有关UO_2的快速发展情况，已经以文献形式向第二次日内瓦会议做了报告。这一宝贵经验分别为四个商用反应堆选用块状UO_2作为燃料打下了基础，它们是：美国的PWR和BWR；加压重水反应堆(PHWR)，或称之为更为熟知的加拿大铀重水(CANDU)反应堆；和英国的改进型气冷反应堆(AGR)。建造了这些反应堆的原型堆并立即成功地投入功率运行：德雷斯登BWR在1959年，杨基PWR在1960年，CANDU核电站示范堆(NPD)在1962年，威恩德斯凯尔AGR在1962年。欧洲的原型堆也很快跟了上来：建在德国的Kahl BWR在1961年，建在比利时的BR-3 PWR在1962年。与此同时，开发了具有低中子吸收(无铪)的锆合金，即锆-2合金，作为CANDU系统的耐腐蚀包壳(Robertson，1981)，允许使用非富集的UO_2。由于强度的原因，初期的BWR和某些PWR的燃料元件采用奥氏体不锈钢作为包壳(见本卷第6章)，但也都及时地用改进的锆合金，即锆-4合金所代替了，见第7章关于锆合金的讨论。出于对高温CO_2抗腐蚀和高温蠕变强度的要求，AGR燃料元件使用了特殊的25Cr-20Ni不锈钢。

在热中子原型反应堆中发现UO_2具有辐照稳定性这一事实支持了将$(U,Pu)O_2$用于未来的FBR中，尽管功率密度和燃料温度要高很多。分别在英国(Bishop等，1967)的DFR金属燃料的反应堆中，美国(Skavdahl等，1968)的EBR-Ⅱ快中子试验反应堆中，俄国BR-5反应堆中(Leipunskii等，1967)开始进行$(U,Pu)O_2$元件的辐照研究；因为高温强度的关系，通常取奥氏体不锈钢作为包壳材料。法国的20MW(t)狂想曲原型堆(Bataller等，1968)选用$(U,Pu)O_2$作为驱动燃料，在1967年投入功率运行。

1964年以后，在美国的萨克斯顿反应堆中(Layman等，1967)和比利时的BR 3反应堆中进行了再循环钚用于PWR中的研究。后来，在美国由于政治上受限制的原因，延误了这一有魅力的燃料循环选择的引入。但在欧洲情形相反，在LWR中进行钚再循环已是一大特色(Bairiot等，1987；Bairiot和Vandenberg，1989)。

· p.120 ·

到20世纪60年代末，美国有19个商用LWR在运行，其中有8个电功率为500—800MW(e)(Roddis和Ward，1971)。全世界采用UO_2作燃料的反应堆共有36个；到1975年增至109个，如图3-4所示。尽管这些第一代热中子反应堆的元件性能是期望的，其可靠性平均值为99.98%或更好(Kramer，1975)，但是仍存在很多引起破损的机理(表3-3)，

有三种机理引起了长时间的发电中断。其中两个机理是燃料制造期间质量控制不够引起的，即由芯块中残余水份引起的锆锡合金氢化和由于燃料密实及冷却剂压力引起的包壳局部坍塌。这两个问题早就研究清楚了，并到1975年就得到了圆满解决。

表 3-3　早期 LWR 燃料性能的限制因素(1965—1975)*

因　素	PWR	BWR	补救措施
锆的氢化	×	×	排除燃料中水分；加吸气剂
水垢		×	给水加热器不用铜管
富集度误差	×	×	运输前，元件γ扫描
包壳坍塌	×		元件预加压，使用稳定芯块
芯块密实	×	×	稳定芯块微观结构
制造缺陷(如焊接缺陷)	×	×	改进QC(现在低于5%的堆内缺陷)
包壳腐蚀/磨蚀		×	稀有；改进QA和清洁；使用元件格架
燃料元件生长/弯曲	×		控制织构，轴向间隙，格架设计
方管隆起		×	加厚方管壁厚
			控制残余应力
芯块-包壳相互作用(PCI)	×	×	(1) 慢速功率增加(PWR)
			(2) 功率形状控制(BWR)
			(3) 燃料"预处理"情形(两者)
			(4) 芯块设计改变(两者)

* 引自 Levenson 和 Zebroski(1976)

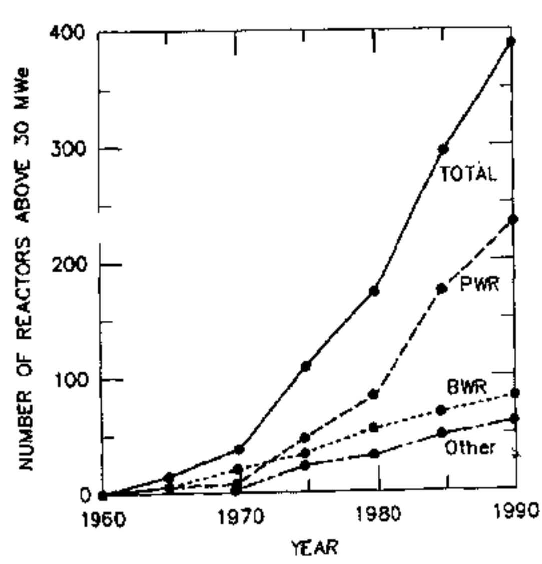


图 3-4　全世界以氧化物为燃料的 30MW(e)功率以上动力反应堆总数的增加[引自 Nuclear News (1990)]

第三个可能的破损机理是与燃料元件运行期间的PCI相关的。因为目前轻水堆通常采用弱的包壳、致密燃料和高的冷却剂压力，这一机理是非常复杂的现象，它只和目前已经认识到的因素有关(Cox，1990)。的确，考虑PCI会引起破损，有些时候限制了LWR的启动速率(3.6.6.1节)。

由 Anselin 等(1975)、Bishop 和 Holmes 等(1975)在巴黎报告的有关FBR燃料辐照到10%(原子)燃耗的经验，进一步证实了在那时已经开始运行的中等功率的凤凰堆和PFR反应堆的初始堆芯选择不锈钢包壳(U,Pu)O_2燃料是正确的。尽管FBR的峰值包壳温度为650℃，但低的冷却剂压力、强的包壳以及松的燃料组合是

与轻水堆的情形相反的。事实上,Cawthorne 和 Fulton(1967)发现了一个新的现象——快中子引起的结构材料的空洞肿胀(见本卷第 6 章)——可使 PCI 应力减至最小。用抗肿胀的包壳,只有在非常高的燃耗时 PCI 应力才可能达到 LWR 元件通常经历的水平。

· p. 121 ·

3.3.3 目前堆芯设计

表 3-4 摘要列出 6 种以氧化物为燃料的反应堆的元件和组件的名义参数,这 6 种反应堆是 20 世纪 70 年代出现的,目前占世界核发电总量的 98%。下列 5 种型式反应堆含有慢化剂具有热中子谱:PWR,BWR,CANDU 或 PHWR,AGR 和前苏联的轻水冷却石墨慢化反应堆(LWGR 或 RBMK)。第 6 种型式反应堆是不含慢化剂的快中子反应堆或 FBR。每种型式的一些反应堆的设计参数稍有差别,表 3-4 列的是目前建造的反应堆的参数。对每种设计叙述如下。

· p. 122 ·

表 3-4 以氧化物为燃料的反应堆的元件名义设计参数[a]

反应堆						
中子能量	热	热	热	热	热	快
类型	PWR	BWR	PHWR[b]	LWGR[c]	AGR	LMFBR
冷却剂/慢化剂	H_2O/H_2O	H_2O/H_2O	D_2O/D_2O	H_2O/石墨	CO_2/石墨	Na/无
在线换料	否	否	是	是	是	否
运行的数目[d]	233	87	29	17	14	5
举例	Callaway-1	Hamaoka-3	Bruce-4	Kursk-4	Heysham1-2	超凤凰-1
启动时间	1984	1987	1979	1986	1985	1986
国别	美国	日本	加拿大	俄国	英国	法国
燃料元件						
$\%^{235}UO_2$	2.1/2.6/3.1	2.2	0.72(天然)	1.1—1.8	2.1/2.7	15/18.8 $^{239}PuO_2$
芯块直径(mm)	7.8	10.3	12.1	11.5	14.5/6.3	7.14/1.8
燃料高度(mm)	3650	3710	5940	7000	8300	1000
包壳	Zr-4	Zr-2	Zr-4	Zr/Nb	20/25SS[e]	316SS[e]
直径(mm)	9.1	12.3	13.1	13.6	15.2	8.5
壁厚(mm)	0.57	0.86	0.42	0.83	0.37	0.57
中心距(mm)	12.6	16.9	—	—	—	—
组件						
形状	方的	方的	圆的	圆的	圆的	六角

续表 3-4

反应堆						
元件排列	17×17	8×8	环	环	环	三角
元件数目	264	62	37	18	36	271
其它/连接棒	25	2	—	1	1	—
外管材料	无	Zr-4	无	无	石墨	改进 SS[e]
中心距(mm)	215	152	286	NA[f]	457	179
组件/管道	1	1	12	2	8	1
堆芯条件						
线发热率 kW/m 峰值	47	44	63	29	33	46
平　均	19	18	24.5	NA[f]	17	20
峰值燃料温度(℃)	2590	1870	2000	NA[f]	1500	~2500
包壳温度(℃)	349	390	330	290	825	620
燃耗 GWd/t(U)	42	33	8.5	18	18	100

[a] 引自:Nuclear Engineering,World Nuclear Industry Handbook(1990);

[b] CANDU 型;

[c] RBMK 俄国;

[d] 截止 1990 年 8 月;

[e] 不锈钢;

[f] NA:无引用资料。

3.3.3.1 燃料元件设计

对于 5 种型式的热中子反应堆的燃料元件设计是很类似的,但与 FBR 元件不同。对于热中子反应堆,尽管不同设计的燃料高度不同,但元件都是在成正比例的薄壁(0.4—0.8mm)包壳中含有大直径(8—14mm)、高密度、低富集度的 UO_2芯块;它们运行在低质量流速下,中心线温度通常≤1400℃。在这些工况下,裂变气体释放<5%,不需要大的气腔来调节内部气体压力,尽管元件上部具有容纳芯块压紧弹簧的空间。

与此相反,FBR 元件是在相对较厚壁(~0.6mm)的包壳中含有密度较低但富集度较高的$(U,Pu)O_2$其直径<8mm 的芯块;它们运行在高质量流速下,中心线温度为 2000—2250℃。在这样的条件下,裂变气体释放都是高的(≥80%),因此,气腔的体积至少要等于芯块的体积才能限制气体压力。在元件上部和下部装有贫化的 UO_2芯块作为增殖用。

3.3.3.2 压水反应堆组件设计

PWR 具有 215mm 见方的无盒的燃料组件,组件跨过 3000—4000mm 的整个堆芯高度。不含燃料的 Zr-4 导向管连接到上部和下部端部构件上形成基本的支承结构,燃料元件按 14×14 到 18×18 排列(减去导向管数),沿轴向布置 6—9 个定位格架以保持元件的

整体排列(图 3-5)。大约有一半组件要插入棒束控制组件，每个棒束控制组件中含有18—24根细长的用不锈钢作包壳的含有Ag—In—Cd或B_4C吸收体的棒，此棒上端连接到连接柄上，本身插入燃料组件导向管中。反应堆启动时抽出吸收棒，换料以后重新在组件中定位。在功率运行时，靠改变冷却剂中的吸收体(硼酸)浓度控制反应堆。下端部配件可靠地固定在堆芯下栅板上，组件上部的压紧弹簧由压紧系统加载压紧，以补偿辐照时产生的不同膨胀或生长。

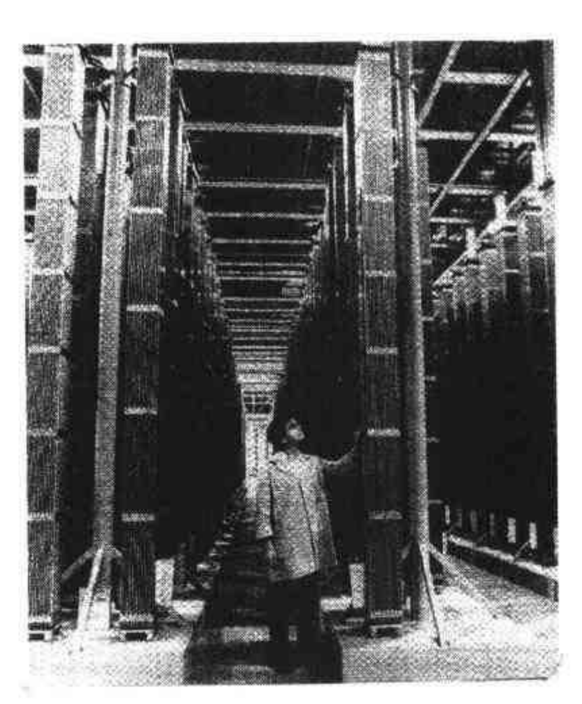


图 3-5 西屋公司制造的PWR(组件提供单位：西屋公司)

在一个组件中，铀的富集度是相同的，但是为了得到均匀的功率分布，在堆芯中通常使用三种富集度(图 3-6)，高富集度的燃料组件放在堆芯周边*。燃料通常由堆芯中央卸料，外围燃料朝堆芯内部移动，新燃料加到周边。为了获得更好的控制，在一些

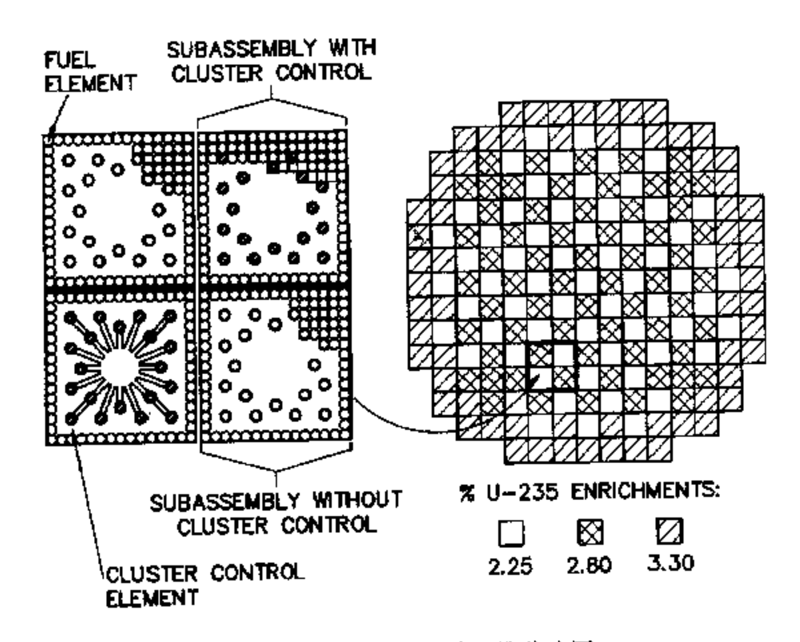


图 3-6 PWR 燃料组件和堆芯略图

元件中加入可燃毒物，像Gd_2O_3(见 3.3.4.1)，在堆芯高度的上和下部分为天然UO_2(Freeman 等，1985)。以这种方式，使功率改变最小，可使PCI破损发生率保持到低的可接

* 目前法国电力公司的4个PWR反应堆改用MOX燃料换料，一次换30%，燃料中用3%—7%PuO_2代替2%—4%$^{235}UO_2$(Rome 等，1991)

受的水平。

· p.123 ·

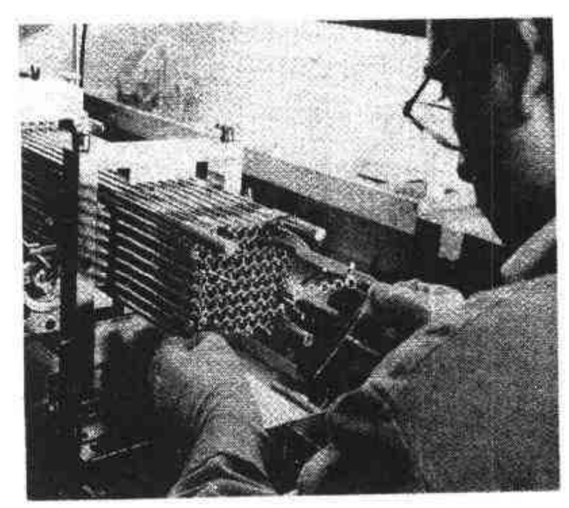


图 3-7 正在制造 9×9 BWR 燃料组件
（提供单位：KWU AG）

3.3.3.3 沸水反应堆组件设计

沸水堆具有 150mm 见方的跨过全堆芯高度的组件，与 PWR 组件不一样，它外面装有 Zr-4 套管，内部含有 7×7 到 10×10 排列的燃料元件。通常是 8 个燃料元件作为连接棒，用螺纹将其连接到上栅板和下栅板上。在 1 个或 2 个元件位置上由不含燃料但充水的管（"水棒"）所占据，它被用来控制局部通量峰和包含堆内测量仪表。用定位格架保持元件彼此间隔，定位格架沿长度均匀分布并被连接到水棒上。方形套管被连接到上端部构件上，组件其余部分相对于上端构件是可以滑动的。下端部构件具有机械加工的喷管，用来控制流量和将组件定位在堆芯下栅格板上。上端部构件有装卸组件用的把手，压紧杆压到其上面防止组件浮起。图 3-7 表示处于最后组装阶段的 KWU9×9BWR 组件（Holzer 等，1986）。

· p.124 ·

在 BWR 组件中不插入吸收元件。反应堆的控制是通过在堆芯每组 4 个组件之间的间隙中垂直移动十字形的吸收板实现的（图 3-8）。如 Nylund 和 Blomstrand（1986）所描述那样，组件中具有不同富集度（达到 4 种）的燃料元件并在每个组件中弥散可燃毒物（通常

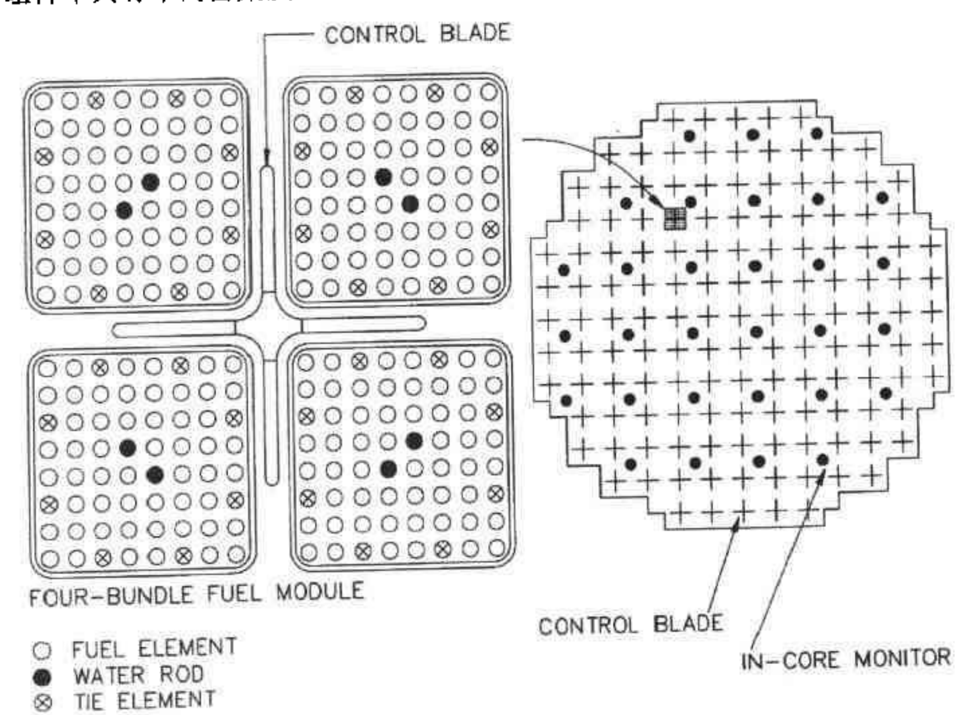


图 3-8 BWR 燃料组件和堆芯略图

为 Gd_2O_3)，以使局部功率峰减至最小。

3.3.3.4 加拿大铀重水、改进型气冷和轻水冷却石墨慢化反应堆组件设计

CANDU，AGR 和 LWGR 反应堆是利用每一反应堆中的圆形燃料管道在功率运行时换料，每一燃料管中含有多个组件。水平的 Zr-2 压力管通过 CANDU 反应堆的 6000mm 堆芯，其内含有 12 个 500mm 长的棒束，每个棒束有 37 个元件(图 3-9)，从一端将组件装入，被推动经过堆芯，从另一端卸出。这一简单耐用的具有低中子吸收的组件设计是 30 年稳步发展的结果，发展中排除了一些不重要的方面。这种组件的燃料破损率低，反应堆总的利用率非常高(一般>98%)，包含贮存、运输和后处理在内的燃料费用低于反应堆能量费用的 20%(Burroughs，1986)。

· p. 125 ·

垂直管道通过 8000mm AGR 堆芯的石墨慢化剂，其内含有 8 个 1000mm 长的组件，这 8 个组件由中心连接棒连到一起作为一个单位或“燃料桁”被移动。组件中有 36 个元件，下部安装到支撑格架上，中部和上部有支撑，将其保持在双层壁的石墨筒中，使慢化剂

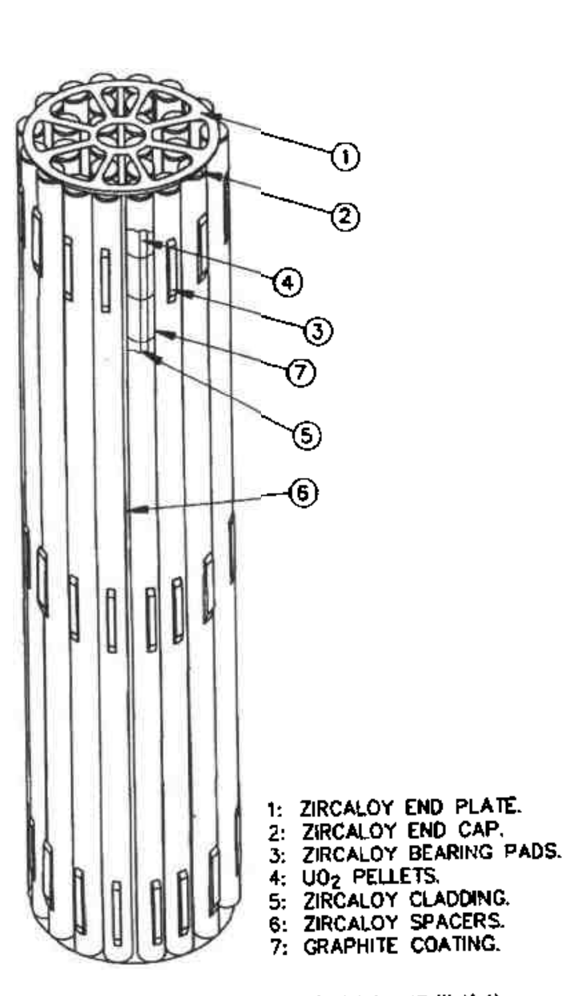


图 3-9 CANDU 燃料束略图。提供单位：加拿大原子能

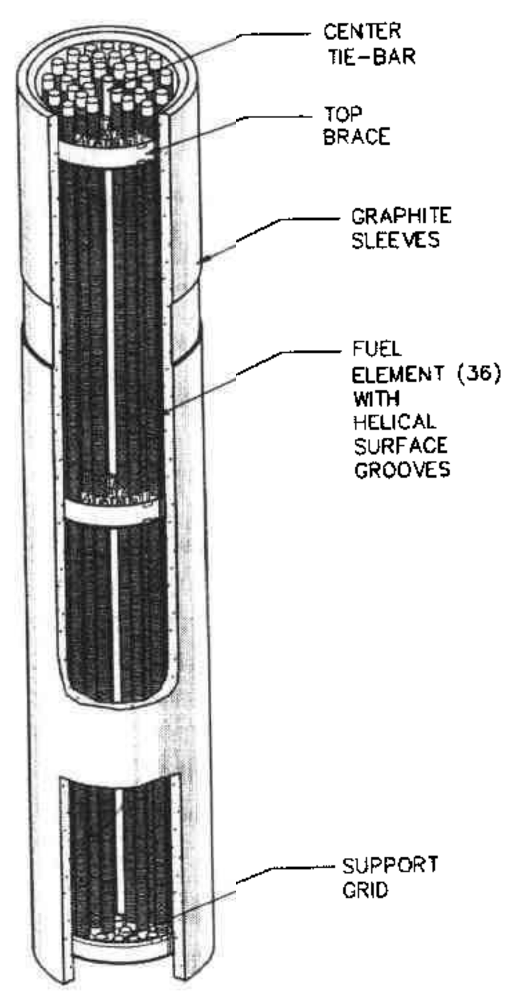


图 3-10 AGR 燃料组件和燃料桁略图。提供单位：英国原子能当局

与热的CO_2冷却剂隔离。冷的CO_2单独通过组件的外表面直接冷却石墨慢化剂。虽然元件功率确定保守，峰值线发热率(LHGR)为33kW/m，并且采用了表面加工有促进热传导肋条的25/20不锈钢包壳，但是包壳表面温度仍是动力反应堆中最高的(~825℃)。虽然在这种运行条件下，Hinkley和Hunterston反应堆运行到1985年，10^6元件中只有3个包壳破损(其中2个是包壳缺陷引起的(Hines等，1985)。

· p.126 ·

西方的反应堆是独立发展的，苏联的LWGR综合了AGR和CANDU两种堆的设计特点。堆中有垂直的Zr-4压力管，压力管内有两个3000mm长含有18个元件的棒束，两个棒束由中心连接棒和端部隔板连在一起，将其慢慢提升通过堆芯。燃料元件功率趋于保守，采用较厚的延性较好的Zr-Nb合金包壳。

3.3.3.5 快中子增殖反应堆组件设计

图3-11表示建在法国Creys-Malville的超凤凰-1(SPX-1)反应堆的燃料元件和组件设计，反应堆是1986年投入运行的。这个3000MW(t)的FBR堆芯总共含有364个组件(Leclere等，1975)。大约在1972年组件设计就固定了，与早期凤凰燃料组件很相似，只是简单放大(元件数目，长度和六角盒尺寸)，并且还做了些简化，如在各燃料元件中加入上部和下部屏蔽，简化了组件结构。

· p.127 ·

燃料元件长度为2700mm，包含有：1000mm长燃料摞，300mm长上部和下部增殖部分，一个燃料压紧弹簧，850mm长的下部裂变气体空腔和一个长的端塞。依赖元件外面按螺旋状缠绕的直径为1.2mm的丝保持271根元件间的间隔，通过元件下端塞上的缺口连到内部栅板上。将六角形元件盒套到棒束外面，并焊到组件下端构件上。组件下端构件具有钠入口喷嘴。组件下部与反应堆下栅格板相配合，组件上部的锥形与反应堆上栅板上的锥形孔相配合。组件中不含内部吸收材料。反应堆控制是通过移动21个分布在堆芯中分离组件实现的，每个分离组件中含有31个装B_4C的吸收元件，^{10}B富集度为90%。

3.3.4 1975－1990年间反应堆的发展

3.3.4.1 热中子反应堆

自20世纪70年代中期以来，由于UO_2的发展使卸料燃耗增加，换料间隔时间增加，并且燃料设计不断改进使PCI引起的破损减小(特别是沸水堆)，从面改进了LWR的利用率。作为另一方面的问题，1979年TMI-2反应堆发生的失水事故推动了研究工作朝向高温情况下裂变产物释放和元件的性能，这也是目前一些会议的主题，见Hastings(1986)和Olander和Naito(1988)。通过这样的研究工作对正常运行情况下的燃料性能有了更好的理解，对目前设计的裕度到破损的可靠程度也有了更好的理解。

在1975－1990年间，UO_2元件的辐照经验大大增加，全世界的反应堆数目保持增长状态(图3-4)，特别是在日本和法国*。Simnad(1989)指出：到1985年，估计已有1300万

* 1977年时，日本和法国的核电分别占2－3%和8%；但1990年时，核电分别占28%和77%(Price，1990)。

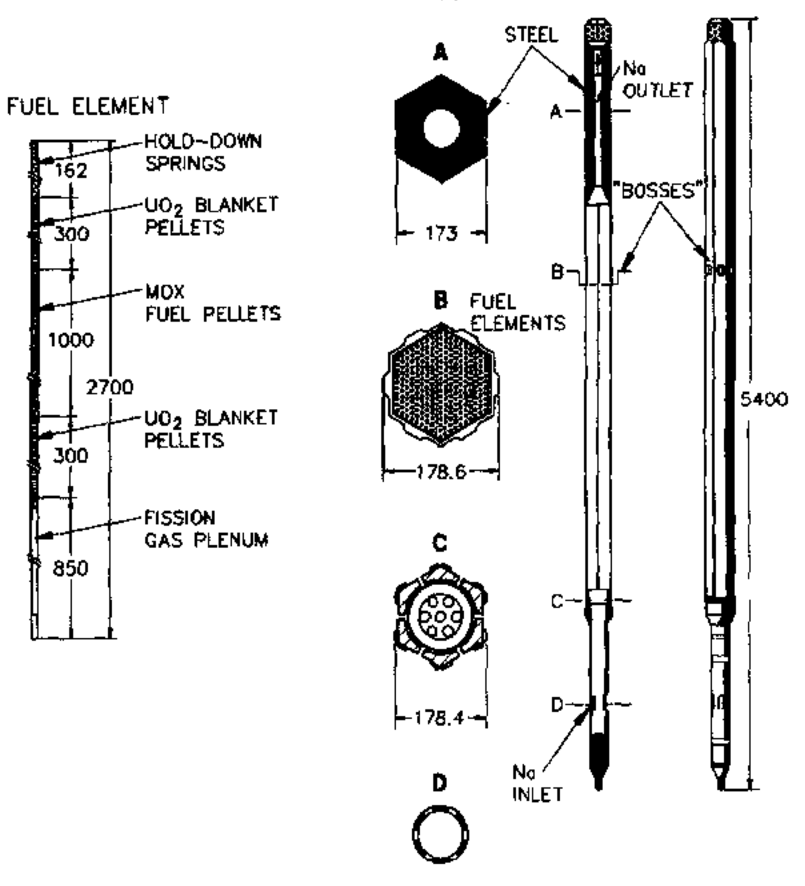


图 3-11　超凤凰 1 反应堆的燃料元件和组件略图。
提供单位：法国原子能委员会

根 PWR 元件棒装在 56000 个组件中被使用，已有 600 万根 BWR 元件棒装在 10 万个组件中被使用。在此期间，通过一般的设计小改进，使燃料的破损率下降。对 PWR，从 0.012%—0.001%；对 BWR，从 0.023%到 0.001%。对 BWR，燃耗接近 45GWd/t(U)；对 PWR，燃耗接近 60GWd/t(U)。在堆内的辐照时间分别为 5 和 6 当量满功率年。先导组件的辐照情况很好，限制使用寿命的因素只是包壳的水侧腐蚀。对元件所观察到的中子辐照引起的长度增加不是限制因素，因为可通过留有大的初始间隙得到解决(Holzer 和 Stehle，1985)。

旨在降低 PCI 和包壳破损率的设计改变已证明对增加卸料燃耗是有利的。例如，减小燃料元件直径使 LHGR 降低，使燃料峰值运行温度降低，使裂变气体释放降低，使肿胀降低，因此就减小了 PCI。因而，LWR 的元件直径和平均 LHGR 不断减小，如用整数来表示，分别为从 15mm 到 9.5mm，从 30 到 15kW/m。这些改变增加了在标准组件中的排数，对 BWR 从 6×6 到 9×9，对 PWR 从 14×14 到 18×18(Nechaev，1989)。当燃料直径相同时，采用环形芯块可降低中心温度；包壳内表面的屏障层可抑制裂变产物对包壳的侵蚀。这些已被证明是减小 PCI 的途径。已证明采用石墨和锆衬层是最有效的(Inoue 等，1985)。

• p. 128 •

对 CANDU 反应堆所开发的环形燃料石墨盘设计是解决 PCI 问题的最好方法(Hastings 和 MacDonald,1984),如图 3-12 所示。石墨盘促进了从燃料中心的热传导,减小了它的结构改变、裂变气体肿胀和释放。具有碟形端部的短的环形芯块大大减小了砂漏状变形和芯块开裂(Gittus,1972,1973),对坍塌型包壳情况,还可减小相伴发生的 PCI。改进还包括在锆锡合金内表面做有石墨涂层(包壳润滑),当 LHGR 为 44－62kW/m,燃耗为 35GWd/t(U)时包壳变形<0.4%。与实心芯块相比,环形芯块设计减小了 15%体积的燃料,这一亏损却换取了功率改变能力和跟随负荷运行能力的大大提高。

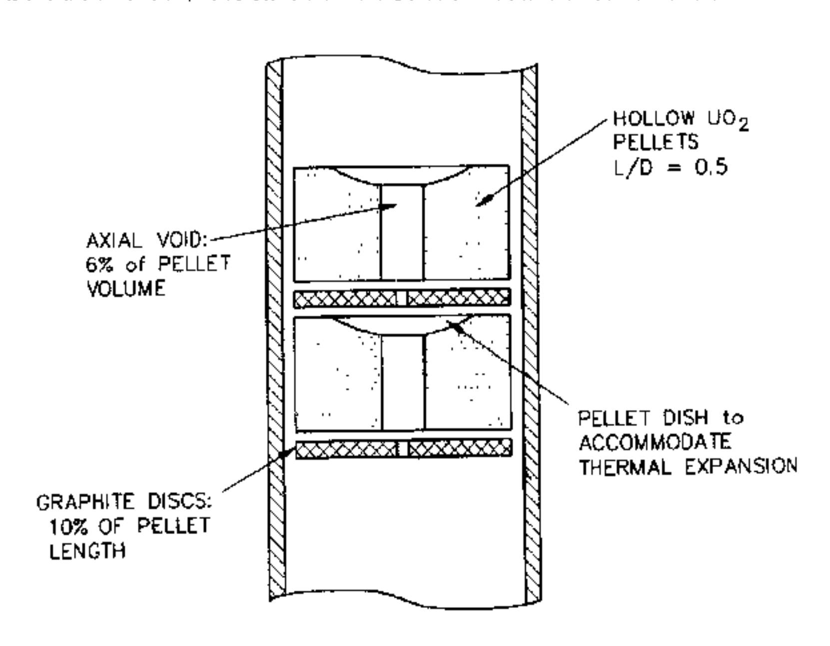


图 3-12　为 CANDU 堆设计的改进环形芯块和石墨盘,目的在于减小芯块和包壳相互作用[按照 Hastings 和 MacDonald(1984)]

使用可燃毒物,如在组件中的一些元件的燃料里加入 Gd_2O_3,可以减小 PCI,这是由于组件中功率峰值减小了的结果。使用可燃毒物还减小了对初始富集度的要求,减小了对压力容器的中子泄漏。钆的同位素 ^{155}Gd 和 ^{157}Gd,对热中子(0.025eV)的峰值截面为 10^5bar 量级,在最初的 10－15GWd/t(U)辐照期间就烧尽了。图 3-13 表示用 LWR-Wims 程序(Halsall,1982)计算 3%富集度 5×5 排列的 LWR 元件的 k_∞,一条曲线是不含有 Gd_2O_3元件的,另一条曲线是组件中心含有天然 UO_2与 8%重量 Gd_2O_3混合物元件的情形。由于自吸收效应,Gd_2O_3的燃耗几乎能正好补偿燃料的燃耗,这样就能得到反应性随时间基本不变的关系,以及组件功率基本不随时间改变(对于一级近似),见 Gibson 和 Sherwin (1991)。法国法杰马和法国原子能委员会对含 Gd_2O_3的 UO_2性质进行了研究(Bruet,1986),表明其性质与纯 UO_2相似,只是在 1000℃热传导(图 3-14)、中心温度或裂变气体释放方面有小的差别(Francillon 等,1986)。

• p. 129 •

• p. 130 •

西屋公司开发了另外一种可燃毒物设计,即在 UO_2芯块表面涂 d≤20μm 的 ZrB_2 涂层。涂层附着到芯块上并直到 20GWd/t(U)还与燃料和包壳保持相容,对性能没有可查觉

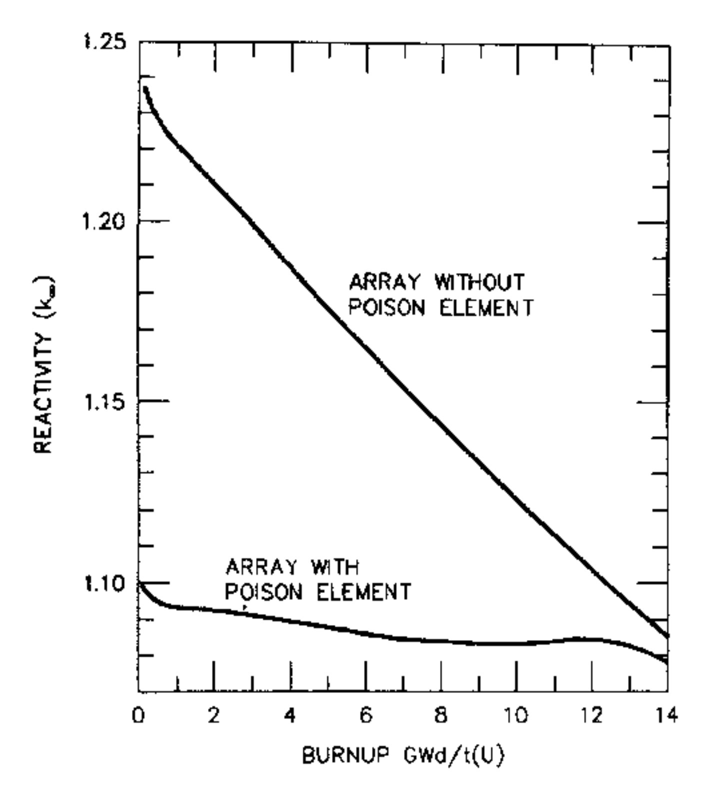


图 3-13 3%富集度的 UO_2元件 5×5 排列在有和没有中心含有 Gd_2O_3的天然 UO_2元件时的反应性(k_∞)，表明了可燃毒物元件的功率展平效应[按照 Gibson 和 Sherwin(1991)]

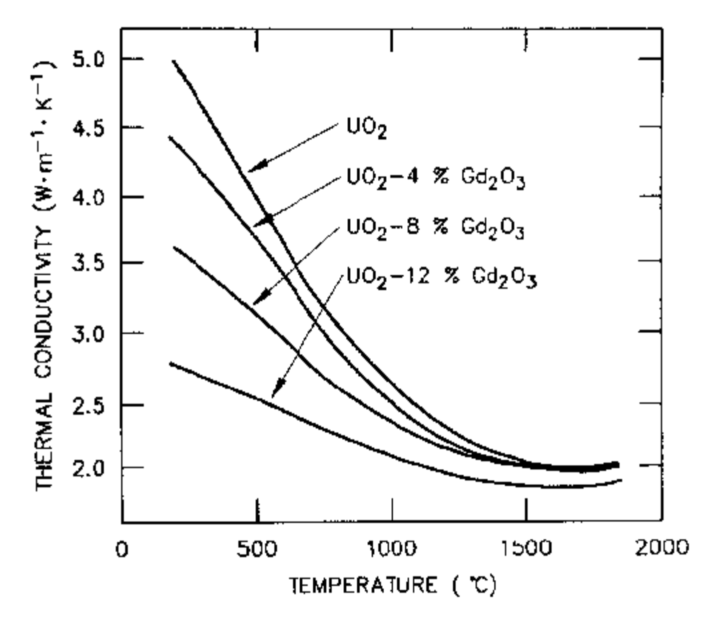


图 3-14 $UO_2-Gd_2O_3$的热导
[按照 Francillon 等(1986)]

到的影响(Cunningham,1985)。但由$^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$反应产生的 He 最终会产生压力。

3.3.4.2 快中子反应堆

以前做过 FBR 破损燃料的试验工作,后来这一工作越来越受到人们重视,如 Mathiot 等(1986)和 Lambert 等(1990)。除此以外,在 1975—1977 年间对于限制$(U,Pu)O_2$元件性能的现象,诸如裂变产物对包壳的腐蚀和燃料中心线熔化进行了深入的研究;在 1979 年的国际会议上对此作了评论(Aitken,1979),并在本卷 11 章中进行了讨论。在 FBR 开发工作方面,目前的重点是:证实早期在 PFR、凤凰(Swanson 等,1989)和试验反应堆,像日本的 JoYo(常阳)反应堆上(Katsuragawa 等,1990),所做的与燃料有关的工作,同时开发用于全尺寸 FBR 上的抗肿胀的包壳和元件盒材料。

与 LWR 情形相反,空洞肿胀起着减小 FBR 元件 PCI 的作用,但是由于目前设计的高辐照目标,对欧洲快中子反应堆(EFR)典型值是 20%原子燃耗,每个原子发生 190 次移位(dpa)的快中子注量,或大约 $3.8\times10^{23}n/cm^2(E>0.1Mev)$,因此就可能出现限制燃料组件堆内寿命和控制反应堆经济学的现象。正如本卷第 6 章所讨论那样,在 0.3—$0.55T_m$ 下,很多金属和合金都发生空洞肿胀,这一温度对于点缺陷移动来说是足够高的,但对于他们联合和迁移至阱来说是不够高的,因此不能维持过饱和的缺陷。空洞肿胀是由辐照引起的空位和间隙原子偏聚即轻度失配所引起的(Olander,1976)。间隙原子形成由位错环包围着的额外原子的部分平面,它引起固体肿胀;空位通常形成含有失去原子平面的位错环,它正好与这一肿胀相抵消。但是空位也能偏聚进入三维的间隙原子群或空洞中,没有相应的点阵收缩,因而不能抵消间隙原子的膨胀,结果产生净的体积增加。辐照引起的氦有可能稳定空洞。极其细微的因素,像堆垛层错能量,确定在给定材料中空位是否形成环还是空洞,进而确定是否会发生肿胀。

冷加工可增加位错密度并能生成细小的共格沉淀,这二者都能成为空穴和间隙子再结合的场所,这样就抵消了空洞的形成,这是用来控制商业用钢肿胀的方法。本卷第 11 章图 11-37 表示了 Katsuragawa 等(1990)所获得的抗肿胀方面的改进,它是与 AISI316 钢经下述改进后相当的日本钢:(i)只冷加工;(ii)加入 P 和 B;(iii)加入 P,B,Ti 和 Nb;和(iv)Cr 和 Ni 分别增至 15%和 20%;Ni 增至 25%进一步改善抗肿胀性能。也正在开发具有 Y_2O_3弥散体的铁素体和铁素体-马氏体钢,以改善这些具有低肿胀率合金的高温强度(Ukai 等,1992)。

• p. 131 •

3.4 制 造

氧化物燃料是从开采的铀矿得到,或从现存反应堆的铀钚再循环得到。为完整起见,本部分概括整个燃料循环中的所有步骤,从采矿和矿石加工到反应堆卸料以后对辐照过的燃料进行后处理。Wymer(1978)和 Marshall(1983)对核燃料循环作了更详细的描述;Nechaev 和其他专家(IAEA,1989)对目前情况和将来趋势作了评论。

3.4.1 采矿和铀矿石加工

地壳中铀的平均重量含量为 2—4ppm,酸性火成岩含量达到 6ppm,一些碱性岩石含

量少于 1ppm(Merritt,1971)。海水中的铀含量为 0.002—0.003ppm。铀金属作为主要成分存在于大约 100 种组成各异的矿物中。然而,绝大部分铀只存在于 12 种矿石中(表 3-5),7 种是原生的,5 种是次生的。次生矿是由原生矿溶解和沉淀生成的。按照 Bowie(1983)的统计,90%以上的低费用的铀矿床(铀含量高于约 0.05%)是以前寒武纪的花岗岩形式或覆盖结晶基底的年轻岩石的形式。它们存在于砂岩和碱长石中(占资源的 44%),脉状矿床中(22%),或砾岩中(19%)。主要矿床在美国西部、加拿大、南美洲、澳大利亚和非洲。

表 3-5　普通铀矿[a]

矿型	原生矿[b]	次生矿	化学成分
氧化物	晶质铀矿		$(U^{4+}_{1-x},U^{6+}_{x})O_{2+x}$
	(沥青铀矿)		上述的变种
	铀方钍石		$(Th,U)O_2$
氢氧化物	(深黄铀矿)		$7UO_2 \cdot 11H_2O$
	脂铅铀矿		晶质铀矿变种产物
硅酸盐	铀石		$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$
		硅钙铀矿	$Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$
	铀钍矿石		$(Th,U)SiO_4$
Nb-Ta-Ti	钛铀矿		$(U,Y,Ca,Fe,Th)_3Ti_5O_{16}$
复合氧化物	铈铀钛铁矿		$(Fe,Ce,U)(Ti,Fe)_3(O,OH)_7$
	贝塔石		$(U,Ca)(Nb,Ta,Ti)_3O_9 \cdot nH_2O$
钒酸盐		钒钾铀矿	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$
		钒钙铀矿	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5-8H_2O$
磷酸盐		铜铀云母	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$
		钙铀云母	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$

[a] 引自 Merritt(1972);

[b] 括弧内的为原生矿的变种。

与采煤类似,铀矿也有露天矿和地下矿,尽管偶然也应用矿床溶解方法采矿和尾矿开采加工技术。在离矿物近的容易运输地方,将矿中的铀萃取出来加工成含有 75%—85% U_3O_8 的"黄饼"。图 3-15 表示出矿石加工的简化流程图(Leuze,1981)。先把矿石粉碎为 10mm 大小,然后在球磨机或棒磨机上研磨成小于 0.1mm。在被搅拌的矿浆里从粒子中浸出铀,通常使用硫酸。使用碳酸钠溶液浸出高碳酸盐含量的矿石,需要的酸是很多的。

• p. 132 •

或用溶剂萃取或用离子交换从酸溶液中回收铀。对于溶剂萃取,溶解在煤油中的一种长链的有机化合物,像三丁胺,在逆流混合器中与铀溶液混合。用含水硫酸铵把铀从有机溶液中反萃取。把氨气加到硫酸盐溶液中沉淀出氧化铀,将其收集在过滤器上。也可以利用强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中选择性地吸附铀。以串联方式使用几个含有颗粒

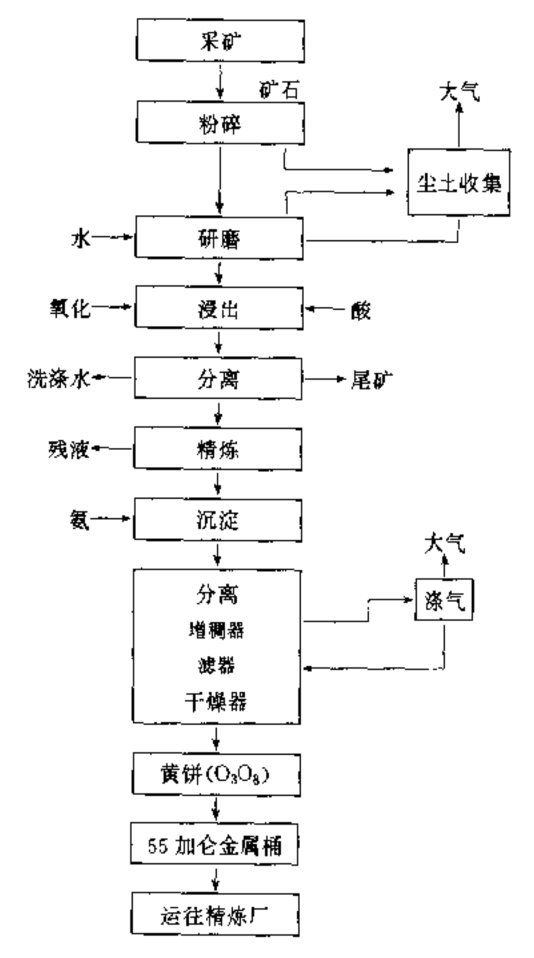


图 3-15　铀矿石加工的简要流程图

状树脂的柱，当交换树脂上的铀饱和时，通过洗涤循环使其转移。再使用硫酸铵作为洗涤剂，使用氨沉淀出铀，并将其收集在过滤器上。

3.4.2　矿石精炼

黄饼中仍含有大量的氮、钠、硫酸盐和水，如果不需要浓缩的话，必须将其精炼以生产纯的 UO_2，或者转换成 UF_6以便在浓缩厂进一步处理。像 Leuze(1981)所叙述的那样，在美国是采用下述两种方法之一进行精炼：干法氢氟工艺，或湿法溶剂萃取工艺。

3.4.2.1　干法氢氟工艺

在这一过程中，将黄饼转换成 UF_6，然后用部分蒸馏法提纯。把黄饼干燥，并在使用氢的流态化床反应器中还原成 UO_2，氢是由裂解氨获得的。在搅拌床中或流态化床反应器中，用无水 HF 将易反应的 UO_2转换成 UF_4。UF_4是固体，熔点为 960℃，在另一个有氟气的流态化床反应器中将 UF_4转换成 UF_6。在－15℃的冷阱中可以把 UF_6从排出气体中分出来。UF_6中仍含有大量的杂质，这些杂质在二级分馏中去除，蒸馏压力为 0.35－0.7MPa。比 UF_6挥发性强的杂质，像 VF_3和 MoF_5在第一个柱中除去。比 UF_6挥发性差的那些杂质，像 SiF_4，CF_4或 SF_6在第二个柱中除去。纯的(＞99.97％)UF_6被收集在冷阱中，然后熔化，再转送到运输罐中运往浓缩工厂。

· p. 133 ·

3.4.2.2 溶剂萃取工艺

在这种湿法工艺中，把黄饼溶解在硝酸中，使用含有30%n型磷酸三丁酯的煤油或已烷进行溶剂萃取纯化，从硝酸中洗提出铀(Thayer，1958)。TBP溶液具有高度的选择性，几乎所有的杂质都留在水溶液中。用稀释的(0.01M)硝酸，从TBP溶液中反萃取铀。然后把硝酸铀酰水溶液蒸干，再在350－450℃焙烧所得到的硝酸铀生成UO_3(橙氧化物)。在600℃下用氢把UO_3还原成UO_2。UO_2和氢氟酸作用生成UF_4，再在流态化床反应器中采用与干法氢氟工艺相同的方法，把UF_4变成UF_6。

3.4.3 铀浓缩

铀的所有同位素具有α衰变，天然矿物的^{235}U含量(0.711%)表示这种裂变同位素的长期平衡值。只有重水慢化的CANDU型式的反应堆具有足够低的寄生吸收，可以使用天然的UO_2作燃料。所有其它型式的反应堆都必须使用富集的燃料，对于LWR一般要求2%－6%^{235}U。尽管已经开发了很多种浓缩工艺，包括电磁分离、气动分离、激光分离和化学方法分离(Villaini，1976)，但在目前商用规模的富集中只采用扩散和离心法。两种工艺都是使用UF_6气体，利用轻、重同位素之间质量差别。对于扩散工艺，使UF_6强迫通过一系列多孔膜，或称阻挡层。其孔的尺寸约为气体分子的平均自由程(～10nm)。含有^{235}U的UF_6比含有^{238}U的UF_6具有更高的通过孔膜的扩散率，因而通过阻挡层的数目也就更多。通过阻挡层的扩散是与分子质量的平方根成反比，因而通过一层阻挡层的扩散差别是很小的，必须重复很多次才能得到希望的富集度(一般要1200级才能获得4%^{235}U)。尽管气体扩散厂需要很多电力来驱动压缩机迫使气体通过多道阻挡层，但是没有几个运动零件，维修的工作量很少。

对离心工艺，在靠近高速转筒的径向中间加入UF_6、高速转筒位于抽成真空的外壳内。当把气体加速到转筒速度时，比较重的$^{238}UF_6$分子比$^{235}UF_6$分子有更多的量朝向转筒外壁运动。从转筒周边抽出贫化气流，从转筒轴心抽出浓缩的气流。在一个离心阶段所达到的浓缩程度是一个扩散阶段所达到富集程度的两倍，因而需要的总电量大大减小(约为扩散厂的4%)。然而，离心厂含有大量的旋转机械，比扩散厂用电少，这一点要与更大的维修量相权衡。

· p. 134 ·

3.4.4 转换成芯块的原材料

必须把已经浓缩了的UF_6给料转换成UO_2，以便加工成芯块。尽管已经开发了很多种工艺，但在工业规模上只使用三种：使用重铀酸铵(ADU)和碳酸铀酰铵(AUC)的两种湿法，和全干流程或称IDR。第四种是溶胶-凝胶转换，它是用湿法工艺直接生产供料材料。

3.4.4.1 湿法重铀酸铵工艺和碳酸铀酰铵工艺

多年以来，美国优先采用的商业方法是使用重铀酸铵的方法，此法分两步。第一步是把UF_6气体注入氨溶液中，使UF_6水解并以$(NH_4)_2U_2O_7$形式沉淀。把ADU沉淀物收集在

滤网上并在175℃干燥。第二步是在800℃下热解并用氢使其还原成UO_2。在沉淀这一步，NH_3的量是非常重要的：太多了，会产生胶质的ADU，使其难以过滤，太少了，生成的UO_2粉末难以压制和烧结成芯块。

当LWR燃料被再循环时，被纯化的产品通常是以硝酸钚(IV)和硝酸铀酰的混合硝酸盐溶液的形式。利用加氨生成$Pu(OH)_4$和$(NH_4)_2U_2O_7$沉淀的方法获得混合氧化物。沉淀物在500－800℃H_2中加热被转换成$(UPu)O_2$。

正如Assman和Becker(1979)所叙述的那样，在欧洲最广泛使用碳酸铀酰铵工艺来制造由矿石直接提炼的和再循环燃料。通过一个管嘴系统把挥发的UF_6、CO_2和HN_3以气体形式加入到充有无离子水的沉淀器中生成AUC。按照下述方程式发生反应：

$$UF_6 + 5H_2O + 10NH_3 + 3CO_2 \rightarrow (NH_4)_4\{UO_2(CO_3)_3\} + 6NH_4F \quad (1)$$

AUC以大约5μm尺寸的黄色单晶形式析出；搅拌溶液使晶体磨圆，之后转变生成类似大小的自由流动UO_2粉末；这些UO_2颗粒后来成为多晶体烧结燃料中的单个晶粒(图3-16)。用气动方法把AUC传送到流态化床炉子中，被分解并用氢还原生成UO_2，其方程式如下：

$$(NN_4)_4\{UO_2(CO_3)_3\} + H_2 \rightarrow UO_2 + 4NH_3 + 3CO_2 + 3H_2O \quad (2)$$

AUC转变成UO_2，生成具有高比表面(～$6m^2/g$)细粉末，很容易烧结。还可以从具有饱和$(NH_4)_2CO_3$的硝酸铀酰溶液中获得AUC。与ADU工艺相比，AUC工艺能提供更均匀沉淀更完全的混合氧化物(铀和钚共沉淀)，这在后处理情况下是一个优点。

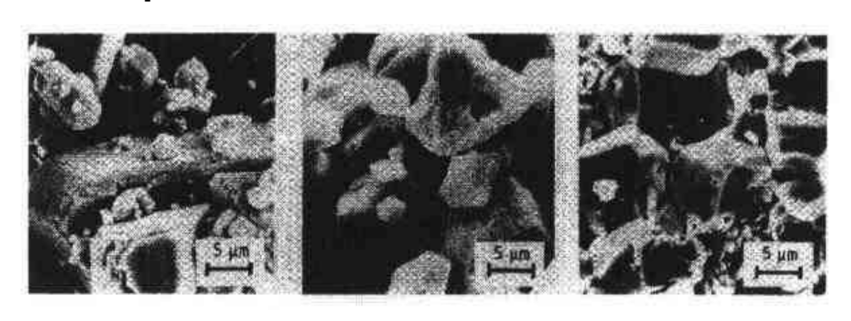


图3-16 (a)碳酸铀酰铵(AUC)，(b)UO_2颗粒，(c)UO_2芯块的破碎断面，表明AUC颗粒转变成UO_2颗粒，以及转变成烧结芯块中的单个晶粒[引自Assman等人(1988)]

3.4.4.2 全干法工艺

IDR工艺是从UF_6到UO_2粉末的连续转换工艺之一(Heal和Littlechild，1978)。用蒸气加热使UF_6从运输罐中挥发出来，并以N_2气作载体将其通入倾斜的回转炉上端。在回转炉里它与蒸汽发生反应生成易反应的氟化铀酰(UO_2F_2)，氟化铀酰朝回转炉下部运动，氢和蒸汽朝上运动，氟化铀酰就转换成UO_2粉末。反应方程式如下：

· p. 135 ·

$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF \quad (3a)$$

$$4UO_2F_2 + 2H_2O + 2H_2 \rightarrow U_3O_8 + UO_2 + 8HF \quad (3b)$$

$$U_3O_8 + 2H_2 \rightarrow 3UO_2 + 2H_2O \quad (3c)$$

二氟化铀酰是一种枝状粉末，具有高的比表面(5－$6m^2/g$)。在脱氟期间，粉末被球化，其

程度是受温度控制的。在低的炉温下，球化是不完全的，这种含有部分枝状的粉末可用于制造芯块，不用粘结剂。温度较高时，产生 1μm 以下的球，之后加工芯块时需要粘结剂。

3.4.4.3 溶胶-凝胶工艺

溶胶-凝胶方法是一种可供选择的工艺，它把硝酸盐溶液直接转换成致密的陶瓷微球（本丛书第 17 卷，3.7.2 部分）。它的优点在于它是完全的湿法，避免了常规方法的细粉和粉尘的危险。本工艺开始于 20 世纪 60 年代，作为制造 UO_2和高温气冷堆（HTR）弥散燃料的燃料核（Price 或 Wymer，1968），并作为 LWR 和 FBR 的一种可供选择的氧化物给料材料（Lacky 和 Bradley，1972）。

尽管存在多种凝胶方法，但是用在 Kernforschungsanlage Jülich GmbH 的生产西德 HTR 燃料的二氧化铀外部凝胶法（EGU）是一种广泛被发展的且重复性好的工艺。Naefe 和 Zimmer（1979）叙述了 EGU 工艺，主要由四步组成：(i)用尿素作为络合剂制备氧化物水溶胶溶液（或"肉汤"）；(ii)通过氨气气氛，从一个振动管嘴冲流肉汤使之成形并初凝成小滴；(iii)在 60－70℃的氨水溶液中胶凝并使小滴老化；和(iv)在 180℃下干燥 UO_3，用 H_2在 600－700℃下还原成 UO_2，在 1400℃下烧结产生约为 98%TD 的微球。

球形装填的 UO_2认为是 PCI 破坏的可能补救措施，由于它排除了芯块开裂引起的局部高包壳应力（Buckman 等，1982）。当发现功率剧增时的破坏阈值为 46－52kW/m 时，在美国放弃了它。这个值比芯块型燃料的值低，原因归结为没有燃料-包壳间隙（Kjaer-Pedersen 和 Woods，1985）。不过，当燃料后处理成为较普遍的时候，溶胶-凝胶方法会是很重要的，因为它与通常制造方法相比，流程短，简单：例如，微球很容易在包壳管中振动密实。这样，它更适合于远距离操作和自动控制（IAEA，1983 年）。

• p. 136 •

微球也可以被压制和烧结成常规芯块，即所谓溶胶-凝胶微球制块法（SGMP），它可用于 UO_2和 $(U,Pu)O_2$（Zimmer 等，1988）。SGMP 避免了复杂性和粉末冶金的粉尘危险，但仍适合于常规的芯块装料。微球的原始表面积和化学比在一定程度上可用于控制成品芯块的微观结构。图 3-17 表示出美国用溶胶-凝胶材料制备的 96%TD 的 UO_2芯块（Matthews 和 Hart，1980）；没显示出有原始微球的迹象。

3.4.5 芯块制造

用传统的冷压和烧结方法制造氧化物芯块，见 Kingery（1960），初始材料对最后产品有很大影响。主要步骤包括：混合具有粘结剂和润滑剂的 UO_2粉末，制粒成自由流动的颗粒，在自动压机上压实，加热除去粘结剂和润滑剂，在可控气氛中烧结和磨成最后的直径。从 AUC 工艺制备的细的 UO_2粉末不用粘结剂就可压制和烧结，尽管首先要把它氧化成 $UO_{2.10}$使其稳定化并与少量的 U_3O_8混合以允许下一步可调整芯块的密度和气孔的分布。由 IDR 制备的细粒子尺寸的粉末妨碍它们自由流动，因而应用下述步骤生产：将粉末压成饼，粉碎，过筛制出颗粒，加进干的润滑剂。对于 ADU 粉末，先与溶剂和可挥发性粘结剂一起制浆，所用粘结剂象聚乙烯乙二醇（"Carbowax"）或聚乙烯醇（PVA），然后喷雾干燥和过筛得到一定尺寸颗粒。这样的颗粒材料能自由流动，总能充满芯块模具，但需要专门处理以除去粘结剂。

用自动双向的由凸轮控制的压机，压机中的模具和冲头具有碳化钨表面，在 150—300MPa 下压出 50%—60%TD 的生坯芯块。芯块通常加工成具有碟形的端部以补偿堆内热膨胀情况下的轴向变化；芯块边部的倒角也改善了芯块性能。芯块也可以做成中心有孔的，以减小燃料中心线温度。长度与直径之比小于 2：1，以减小密度沿轴向的变化和不同收缩引起的开裂。模具的出口端有锥度，以允许生坯从模具中出模时逐渐弹性膨胀避免生坯芯块分层。

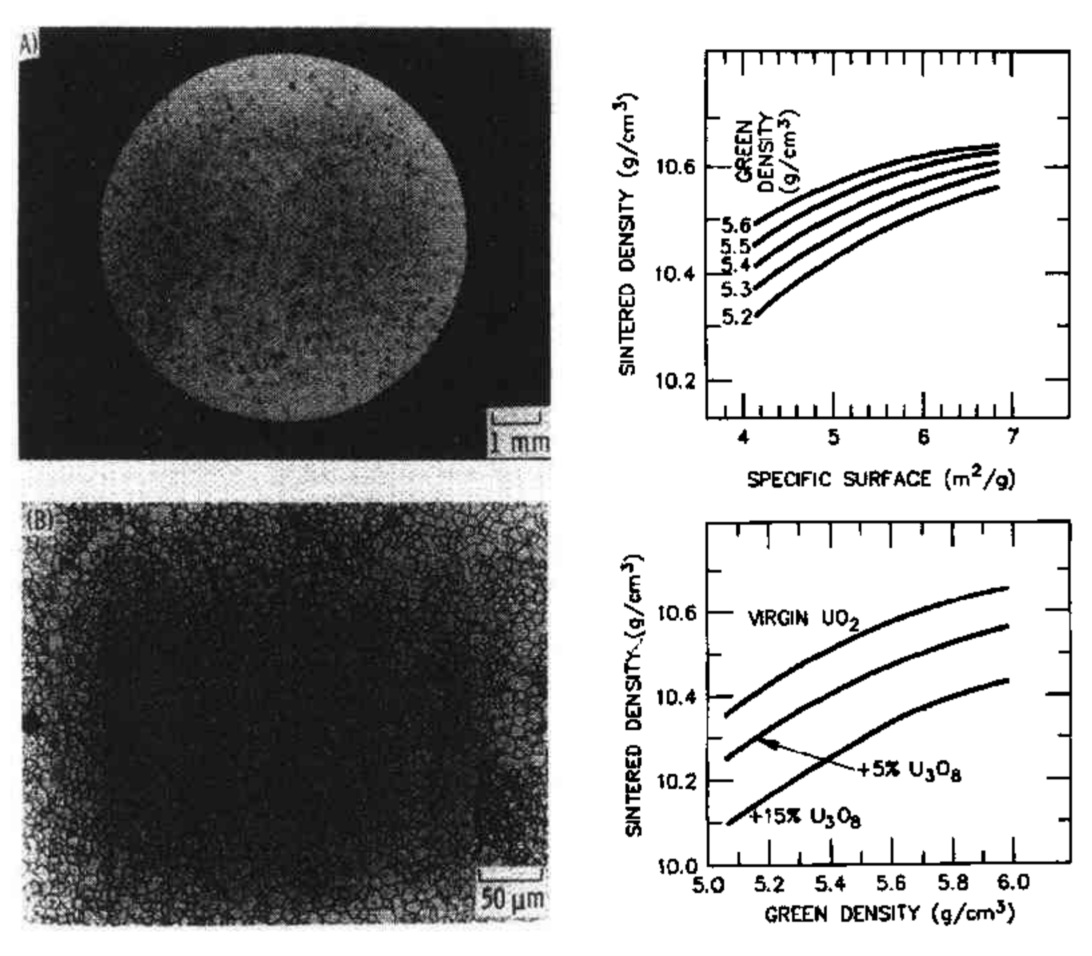


图 3-17 用溶胶-凝胶材料制造的 96%TD 的 UO_2 芯块的微观结构，在(A)没处理过的芯块横截面，和(B)高放大倍数下的刻蚀截面上，没有原始颗粒的迹象[引自 Matthews 和 Hart(1980)]

图 3-18 AUC 法制得的 UO_2芯块的密度与粉末比表面，生坯密度及 U_3O_8填加量的关系(注：$UO_2$100%TD 为 10.96g/cm³)[引自 Assman 和 Bairiot(1983)]

生坯芯块在惰性或微氧化气氛(如 CO_2)的炉内加热至 600—800℃，保持几小时，除去其中的挥发性粘结剂(如果使用的话)。然后，生坯芯块在 H_2—Ar 气氛中烧结，温度为 1600—1700℃，时间一般为 5—10h，具体要根据以前批量的控制样品决定。芯块中常常加入称为造孔剂的附加物，像草酸肼(OAD)，以便得到均匀的最后密度：对 LWR 的 UO_2和 MOX 为 95%—96%TD，对 FBR 的$(U,Pu)O_2$为 91%—94%TD；附加物在低温度下会分解为无害气体，留下在堆内稳定的闭气孔。在原始的 UO_2粉末中混入 U_3O_8也能用来控制

最后产品的密度。图 3-18 表示 AUC 法制得 UO_2芯块的密度与粉末比表面、生坯密度以及 U_3O_8添加量的函数关系(Assman 和 Bairiot,1983)。早期 LWR 燃料具有小的晶粒尺寸(2－3μm),但大晶粒燃料具有更大的裂变气体保持倾向,因而导致目前使用 10－20μm 晶粒尺寸材料。对于 FBR 燃料,并不太关心初始晶粒尺寸,因为由于热的重结构在堆内变化很快。

Lay 和 Carter(1969)把其他工作者长期了解的知识肯定下来,即在氧化条件下烧结是一种有效的制造方法。U 在 $UO_{2+\xi}$中的扩散随 ξ 的增加而增加(见 3.5.5 部分),因而在 1100－1200℃这样低的温度下烧结能够进行,仍能生成约 95%TD 的芯块。在获得希望的密度以后;在氢中退火使芯块的 O/M 比降到 2.00。西门子 KWU 在商业规模上开发了这种氧化烧结,称为 Nikusi 工艺(Dörr,1986 年);此工艺将烧结温度降为大约 1150℃,将烧结时间减少一半,即从 14h 降到 7h。

• p. 138 •

烧结期间改变燃料的化学比也可以被用来控制芯块的微观结构。在一部分烧结时间内,把气氛作成强氧化的,或"控制过程烧结",能获得双峰分布的晶粒尺寸,即在具有较小开口孔的较小晶粒的基体中有一些能改进裂变气体保持的大晶粒(Dörr 等,1986 年)。一些燃料成为 $U_4O_{9-\xi}$并发生晶粒生长,约达到 20μm。而基体是晶粒尺寸只有 2－3μm 的 $UO_{2+\xi}$。作为烧结燃料的还原是在短期内把烧结气氛改成 H_2而达到的。

混合氧化物芯块的制备方法与 UO_2芯块相似,但是起始材料不同,烧结条件稍有不同。或使用机械混合氧化物的方法,或使用化学制备固溶粉末的方法,后者更容易被烧结。为制备 LWR 再循环 MOX 燃料,由 Belgonucléaire 开发了这一种工艺,已编成文件,正像这种工艺通常被用于 FBR 的 $(U,Pu)O_2$燃料一样;详细情况由 Bairiot(1984),Bailly 等(1981)和 Anderson 等(1983)分别在文献中进行叙述。

3.4.6 制造质量控制

20 世纪 70 年代,由于燃料水分引起的锆锡合金氢化和不稳定气孔引起的 UO_2堆内密实化曾导致 LWR 燃料破坏的流行病,因而特别注重制造时减小燃料杂质和控制芯块微观结构。以后不久建立了 QC 管理和目前在使用中的表征方法,以避免类似的问题发生;比较新的和先进的实践方法由 Assman 和 Bairiot(1983)以及由 Vollath 等(1989)作了介绍。表 3-6 表示出为保证满意的芯块组成、杂质水平、结构、表面状态和尺寸,在 UO_2 芯块的制造过程中所采取的典型的取样计划。

有关制造和燃料表征技术方面的改进在一些国际会议上曾定期地作过评述,例如 1976 年在 Oslo 会议上(IAEA,1976),1987 年和 1990 年在 Karlsruhe 会议上(Vollath 和 Elbel,1988;Vollath 和 Stratton,1991)。1987 年跟踪燃料质量的课题包括从 X 射线确定 AUC 法制备的 $UO_{2+\xi}$粉末的晶粒尺寸(Riella 等,1988)到 Fragéma 使用的计算机统计数据库(Kopff,1988)。这些方法在排除产品差异方面的功效反映在低的燃料破损(～0.001%)和目前 LWR 的卸料燃耗的增加[峰值为～50GWd/t(U)],ANS(1991)。

• p. 139 •

氧化物核燃料已经成为国际商品。例如,1990 年 8 月运行着的 233 座 PWR(图 3-4)就需要大约 4200t UO_2的平均年换料量。按照每根燃料元件中有 280 块 6－7g 的芯块计

算，这个吨数大约相当于在 260 万根燃料元件中 7.5×10^{8} 块芯块。这样，为所有氧化物反应堆供燃料就需要很大工业规模，很多国家至少具有每年 200t 重金属[t(HM)]的生产能力。在 1988 年，美国[3600t(HM)/a]，加拿大[1500t(HM)/a]，和日本[1400t(HM)/a]是最大的燃料生产国(World Nuclear Industry Handbook)。

表 3-6 UO_2芯块的质量控制计划举例[a]

规定的特性	取样批	样品数量(n)[b]	总体样品代表性分析
(1) 主要组分			
总 U，^{235}U，O/U 比	均匀化粉末批	每批 1 个芯块(3)	每天生产
(2) 杂质			
C，Cl，N，Ba，Ca，Si	均匀化粉末批	每批 1 个芯块(6)	每天生产
F	每天生产	1 个芯块	每天生产
残留气体，总 H，Fe，Ni	均匀化粉末批	每批 1 个芯块(4)	每周生产
P，Al	每天生产	每批 1 个芯块(2)	每周生产
Cd，Co，Cr，Cu，Mg，Mn	每周生产	每批 1 个芯块(13)	每月生产
Pb，Sn，Th，Ti，V，W，Zn			
Dy+Eu+Gd+Sm	每周生产	1 个芯块	每月生产
(3) 结构			
密度	50000 芯块	100 个芯块	每个取样总块
微观结构	均匀化粉末批	1 个芯块	每个取样芯块
复烧试验	每天生产	1 个芯块	每个取样芯块
(4) 尺寸			
长度	50000 芯块	30 个芯块	每个取样芯块
直径	50000 芯块	100 个芯块	每个取样芯块
垂直度	50000 芯块	30 个芯块	每个取样芯块
碟形	50000 芯块	30 个芯块	每个取样芯块
粗糙度	一个磨床的一周生产	1 个芯块	每个取样芯块
表面缺陷	—	每一个芯块	每个取样芯块

[a] 引自 Assman 和 Bairiot(1983)；

[b] n 为样品数。

目前，自动化用于制造的所有方面，从 UO_2初始粉末生产到燃料棒束的最后组装。典型的现代化的 PWR 燃料工厂是：在 Columbia 的西屋公司的工厂，South Carolina，它使用制造自动化工艺(MAP)；和法国位于 Pierrelatte 的先进燃料组件(AFA)制造厂。这二个工厂都使用全干法流程由 UF_6生产 UO_2粉末，因为此流程操作简单，材料存贮量和铀损失量低，产生的液体废物(像氟化铵)最少。

粉末生产，制芯块，燃结，装芯块，清洗端塞，装入弹簧和端塞，钨极惰性气体环焊，氦

气预充压和密封焊都是自动化的，用计算机进行高水平的过程监督。燃料元件的检查，骨架中的定位格架与导向管和仪表管的电阻点焊，以及燃料元件最后插入格架中，这些步骤实质上也是自动化的(Henckes 和 Ernotte，1989)。只有这样的自动化水平才允许达到600t(HM)/a 的生产能力，其均匀度已证明有良好的堆内性能(Ouinaux 和 Thiebaut，1988)。

• p. 140 •

3.4.7 后处理

LWR 燃料的使用寿命由吸收中子的裂变产物的增加所限制，对 FBR 燃料被材料降级和裂变贫化所限制。因而当卸料时，乏燃料含有没耗掉的 U，有用的 Pu，裂变产物和少量的锕系元素 Am 和 Cm；它是有放射性的，发热，因而必须在水(或钠)下贮存数月后才能处理。根据用它们做什么而有三种操作：一次通过的燃料循环，热中子反应堆再循环和 FBR 再循环。

在一次通过(或抛弃)的燃料循环中，将乏燃料保存在临时贮存地，一直到有可能进行永久处理，例如在地下贮存库。由于长半衰期的(≥10^4 年)锕系元素，永久在这种意义上就意味着密封包容和地质上长期稳定的贮存库。美国，加拿大，西班牙和瑞典优先采取一次通过的燃料循环。美国的贮存库选在 Nevada 的 Yucca Mountain，因为直到 2010 年都是有空的(Gertz，1989)。同时，全世界乏燃料的生成率为 6000t(HM)/a，在 1988 年的累积量约为 60000t(HM)(IAEA 1989)；有关废物处理在本卷第 12 章讨论。

3.4.7.1 热中子反应堆再循环

在以热中子反应堆再循环方式时，将乏燃料后处理以回收 U 和 Pu，用 U 和 Pu 制造换料用的 MOX 燃料。尽管回收的 U 和 Pu 能够被分别使用，但是在 U 采矿方面最大的节省(35%－40%)是来自于使用这两种核素。然后，含有裂变产物(和较少锕系元素)的高放废物被分别处理，一般用玻璃固化，并在贮存库里被处置。为了节省铀的进口，EC 和日本积极追求这种方法。例如，没有 Pu 再循环时，日本的铀的年需要量到 2010 年时计划达到全球供给量的 20%；而有再循环时，约保持在约 10%(Toylor，1992)。相信总燃料循环的环境影响也由于再循环而减小，因为在最初铀采矿量就减小了。

3.4.7.2 快中子增殖反应堆再循环

在以快中子增殖反应堆再循环方式时，将乏燃料进行类似的后处理，但是要加工成 FBR 的燃料。燃料含有$(U,Pu)O_2$芯体和贫化的UO_2再生区。适当地设计，FBR 会增殖出比它消耗还稍微多一些的 Pu，15－25 年以后，它的存贮量会翻一倍。这种以 LWR 的 Pu 为起点的自己能维持燃料供给的可能性，从 20 世纪 60 年代起推动了 FBR 的发展。凤凰堆(Phenix)和 PFR 堆的堆芯已经被后处理几次了，原则上证明了 FBR 再循环。但是要直到 FBR 的建造能像 LWR 那样便宜的时候，或 U 的价格超过 $40/lb($88/kg)* 时，由

* 20 世纪 70 年代后期高达 $44/lb，之后，U 的价格稳步下跌，在 1990 年时为 $15/lb。由于前苏联解体，在 1991 年 10 月降到最低，为 $7.25/lb(Nuclear News，1992)。

FBR 所提供的环境效益和能量独立性才能够被利用。1977－1979 年国际核燃料循环评估对指导全球的后处理需要和 FBR 选择的技术和社会因素进行了权威性的分析。日本 Kyoto 在一次会议上介绍了 FBR 燃料循环的目前情况。

• p. 141 •

3.4.7.3 普雷克斯(Purex)分离流程

得到超纯的弹级 Pu 的需求早于核电站，这样，后处理就有一个长的，变化的和初始保密的历史。高温化学处理就是一个例子：裂变产物的适度的去污妨碍了它的初期使用，但是后来由于核不扩散的目的使它成为有吸引力的(Knighton，1978)。对于一体化快中子反应堆(IFR)的一个类似的电解精炼工艺，不从少量锕系元素中分离 Pu，允许它们被再循环(“被烧”)，这样就大大减小了 FBR 长寿期活性的废物(Chang 和 Till，1990)。IFR 的这些方面的好处在本卷第 1 章中讨论。

溶剂萃取现在是 LWR 和 FBR 氧化物后处理的主要分离技术。正像 Holder(1978)在他的评论中所指出的那样，核工业是这一技术的主要使用者，它用于萃取其它金属是源于 U 和 Pu 的开拓性工作。尽管已经开发和使用了多种溶剂，例如在 1951－1960 年间在 Hanford 使用异己酮($CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9$)，在 1952－1964 年间在 Windscale(英国)使用了二丁基卡必醇(Butex)，但是在惰性稀释剂(像无味煤油 OK)中的 n 磷酸三丁酯(TBP)是目前普通普雷克斯工艺的溶剂。TBP－OK 具有高的着火点并抗辐照分解能力强。

简言之，将燃料元件切成 2－3cm 长，装入不锈钢篮中，不锈钢篮被置放在硝酸槽中，将氧化物从包壳中溶解掉。用受限制的几何尺寸和使用 Cd 毒物的方法维持临界控制。在含水硝酸中的不溶性裂变产物，主要是 Mo，Ru，Rh，Tc 和 Pd 的合金粒子，及具有少量的 $Pd_3(U,Pu)$型相(见 3.6.3 节)，用离心方法除去。把水溶液和 TBP－OK 溶剂送进混合澄清接触器或是脉冲柱这种强迫不混合的流体进行直接接触以便萃取的装置。裂变产物和三价锕系元素留在酸中，四价的 $UO_2(NO_3)_3$和 $PuO_2(NO_3)_3$[或 $PuO_2(NO_3)_4$]被 TBP－OK 萃取。一般地说，有 99.9%U 和 99.98%Pu 在一个循环中被萃取，后面留下 99.5%的裂变产物(Allardice 等，1983)。

接着把钚从铀中分离出来，先用像氨基磺酸亚铁一类试剂将 $PuO_2(NO_3)_3$转换成不可萃取的三价的 $Pu(NO_3)_3$，然后进行新鲜萃取：$Pu(NO_3)_3$保留在酸中，而 $UO_2(NO_3)_3$被萃取；然后将 Pu(Ⅲ)溶液转回到 Pu(Ⅳ)。用新鲜的 TBP－OK 把残余的裂变产物从分离的 U 和 Pu 流中除去。这一过程重复两次至少得到 10^5 的去污因子。

使用普雷克斯流程(或稍有变化)的商业工厂目前正在英国、法国、印度和日本运行，用于 AGR，LWR 和 FBR 氧化物的后处理(ANS，1984)；1987 年的总容量约为 1800t(HM)/a，这一数字不包括在 Windscale(英国)的热的氧化物后处理工厂(THORP)，它的设计能力为 1200t(HM)/a。到 1993 年在线开工，THORP 按照合同后处理欧洲和日本的很多燃料(Wilkinson，1987)。

• p. 142 •

3.5 氧化物燃料的性质

在这一章的其余部分我们只考虑氧化物组成(和性质)，这是反应堆设计者或燃料元

件建立模型者直接感兴趣的；例如，$UO_{2+\xi}$，式中 $\xi \leqslant 0.1$，$(U_{1-y}Pu_y)O_{2-\xi}$，式中 $0.15<y<0.30$，$\xi<0.1$。由于 MOX 与 UO_2 性质类似，不再单独处理(Beauvy，1992)。也不考虑 Gd_2O_3 添加物，因为尽管它们改变性质(见图 3-14)，但对辐照行为影响很小(Holzer 等，1986)。Harding 等(1989)、Cordfunke 和 Konings(1990)给出了有价值的氧化物性质汇编。

3.5.1 相图

图 3-19 表示 U—O 系统的精确相图。在正常的运行温度下，约从 $UO_{1.67}$ 到 $UO_{2.27}$ 都能看到存在氧化铀，是通过在它敞开的面心立方结构中(图 3-1)容纳氧空穴和间隙原子实现的，见 Rand 等编著文献(1978)。如果淬火到室温，在这个组成区间的 UO_2 会含有金属 U 或 U_4O_9。

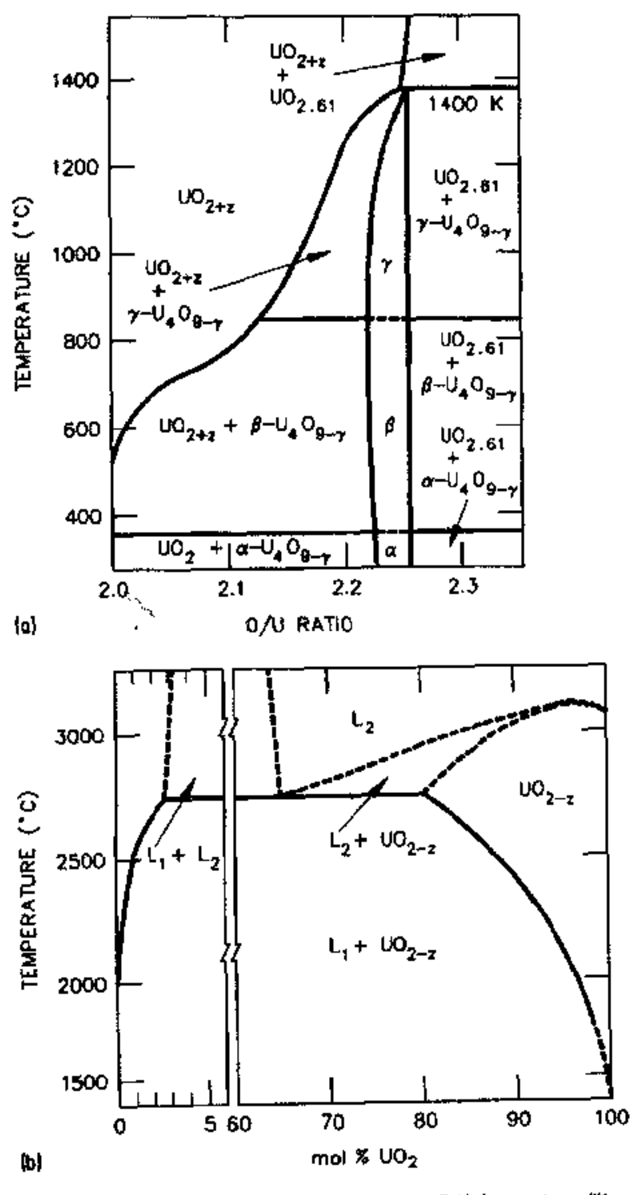


图 3-19 铀-氧相图(a) O/U 比>2.0[引自 Rachev 等(1964)]；(b) O/U 比<2.0[引自 Edwards 和 Martin(1966)]

在 UO_2-PuO_2 系统中的结构均匀性和 U(0.110nm)及 Pu(0.107nm)有类似的离子半径导致 UO_2 和 PuO_2 之间的完全置换式固溶体。图 3-20(Lyon 和 Baily,1967)图示出随 PuO_2 含量而平滑变化的液相线和固相线。在 U－Pu－O 三元系统中的其它相边界在 Markin 和 Street(1967)的 X 射线衍射研究报告中可以找到,它在该领域中保持着权威性。

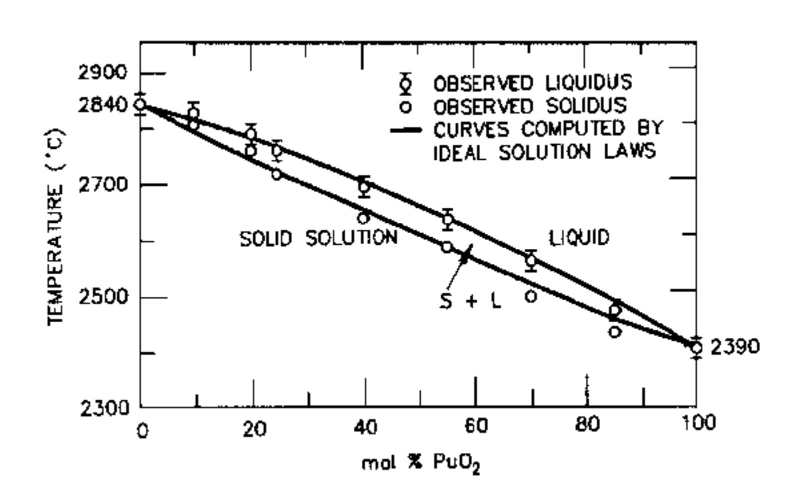


图 3-20 在 UO_2-PuO_2 系统中固相线液相线边界

[引自 Lyon 和 Baily(1967)]

• p. 143 •

3.5.2 晶格参数、密度和热膨胀

$UO_{2+\xi}$ 在 273K 的晶格参数 α(单位为 nm)随 ξ 增而降低(当 $\xi\leqslant0.25$ 时),遵从下列关系式(IAEA,1965)

$$\alpha = 0.5469 - 0.0112\xi \tag{3-1}$$

对于 270.03 的分子量,密度为 10.96g/cm³。

在 273K 时,$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-\xi}$ 的晶格参数 α(单位 nm)随 ξ 值增加而增加(适用于 $\xi\leqslant0.10$),遵守下述近似表达式(ANL,1967):

$$\alpha = 0.5456 + 0.035\xi \tag{3-2}$$

$(U,Pu)O_2$ 的晶格参数随 PuO_2 含量而平滑的改变,服从 Vegard 定律。$(U,Pu)O_2$ 的密度是钚含量和 O/M 比的函数。但是对于正化学比的燃料,当钚含量为 15%,20%和 25%时,其密度分别为 11.03g/cm³,11.06g/cm³ 和 11.08g/cm³。当 O/M 比为 1.94 时,相应的值为 10.90g/cm³,10.92g/cm³ 和 10.94g/cm³。

为了为反应堆应用建立推荐数值,Martin(1988)对现存的有关 UO_2 和 $(U,Pu)O_2$ 的热膨胀数据做了评论。包括了 15 个参考文献的数据,给出了下述正化学比 UO_2 的作为温度 T(K)函数的线性热膨胀系数表达式:

$$L = L_{273}(9.9734\times10^{-1} + 9.802\times10^{-6}T - 2.705\times10^{-10}T^2 + 4.391\times10^{-13}T^3) \tag{3-3a}$$

适用于 $273K\leqslant T\leqslant923K$;

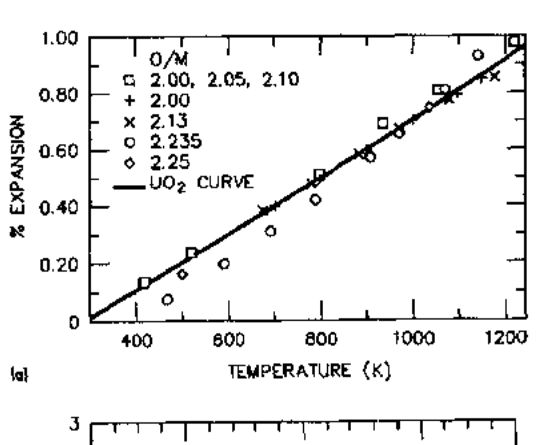
$$L = L_{273}(9.9672 \times 10^{-1} + 1.179 \times 10^{-5}T - 2.429 \times 10^{-9}T^2 + 1.219 \times 10^{-12}T^3) \tag{3-3b}$$

适用于 $923K \leqslant T \leqslant 3120K$，式中 L 和 L_{273}分别为温度 T 和 273K 的长度。

对于 $UO_{2+\xi}(\xi \leqslant 0.25)$和正化学比的$(U,Pu)O_2$的数据也拟合成立方的样条函数；这些燃料的数据接近 UO_2的值(图 3-21)。对于$(U,Pu)O_{2-\xi}$，发现有较大的偏离，正化学比燃料在室温下的热膨胀系数约为 $10.5 \times 10^{-6}K^{-1}$，而对$(U,Pu)O_{1.94}$约为 $13 \times 10^{-6}K^{-1}$。Martin 认为在拟合数据时使用立方样条函数有一些理论支持：由于对间隙原子势能的非调合部分而产生热膨胀，Jackson 等人(1986)不得不使用 7 阶多项式描述在 UO_2中的氧离子势能。

• p. 144 •

熔化时的密度变化是反应堆运行中实际关心的问题，因为它可以引起破坏。Christensen(1963)确定了熔点下 UO_2液体的密度值为 $8.74 \pm 0.016 g/cm^3$，这仍是可接受的值。然而，Harding 等(1989)对固体密度的这一数值进行了讨论；根据公式(3-6b)，它们的最可取的值应是 $9.56 \pm 0.04 g/cm^3$。这样，UO_2在熔化时的体积膨胀约为 10%；在缺乏现存数据的情况下，可以认为$(U,Pu)O_2$也具有相似的数值。



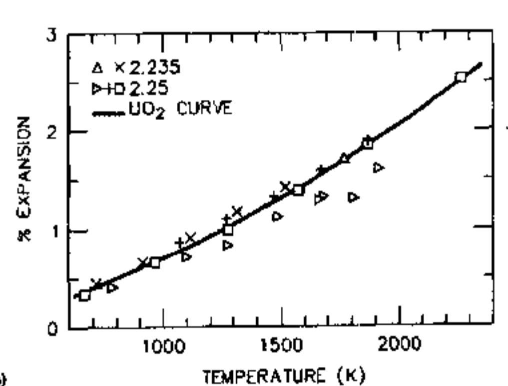


图 3-21 氧化物燃料的热膨胀(a) UO_2和 $UO_{2-\xi}$ (b) 正化比 UO_2和$(U,Pu)O_2$[引自 Martin(1982)]

3.5.3 热力学性质

Chasonov 等(1973)讨论了正化学比 UO_2的热力学性质，Fink 等(1983)再一次讨论了温度直到熔点的性质。表 3-7 给出了 UO_2的热容、熵和自由能函数的推荐值，取自于 1981 年的某一评论。在 2670K，UO_2性质的小的不连续性反映了扩散(有序-无序)相转变，这是 Dworkin 和 Bredig(1968)首先假设的，但是名称通常是后来的研究者取的。

Frenkel 和 Schottky 缺陷之间的库仑相互作用的这一转变的理论是由 Tam 等(1985)开发的。

Fink(1982)分别讨论了 UO_2和$(U,Pu)O_2$的焓和热容，并发现是类似的。在 2000K 时的推荐数值分别是约 140kJ/mol 和 100kJ/(mol • K)。

3.5.4 热导率

燃料的热导率决定它的运行条件，UO_2 和$(U,Pu)O_2$的其它性质都没受到如此的重视。从 20 世纪 50 年代后期到 70 年代早期，这一研究工作的投入是很大的。当时，氧化物

燃料刚开始发展，对影响热导率的每一个参数进行了广泛的研究。Washington(1973)评论了早期用于 FBR 的大量数据，开发出他自己的关于 100%TD 正化学比的 UO_2的随温度改变的热导率关系式，目前确定的值都与它进行比较。以 W/(m・K)为单位，热导率 $k(T)$与绝对温度 T(K)的关系表达式如下：

• p. 145 •

$$k(T) = (0.035 + 2.25 \times 10^{-4}T)^{-1} + 83.0 \times 10^{-12}T^3 \tag{3-4}$$

表 3-7　正化学比 UO_2的热力学函数[a]

绝对温度 T(K)	热容 C_p(kJ・mol^{-1}・K^{-1})	熵 S^0(kJ・mol^{-1}・K^{-1})	生成自由能 $-\frac{G^0-H^0_{298}}{T}\left(\frac{kJ}{mol \cdot K}\right)$	焓 $H^0-H^0_{298}\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
10	0.0	0.0	INF	−11.3
298.15	63.60	77.0	77.0	0.0
300	63.79	77.4	77.0	0.1
400	71.30	96.9	79.6	6.9
500	75.48	113.3	84.8	14.3
600	78.20	127.3	90.7	22.0
700	80.17	139.5	96.9	29.9
800	81.73	150.4	102.9	38.0
900	83.05	160.1	108.7	46.2
1000	84.22	168.9	114.3	54.6
1100	85.29	176.9	199.6	63.1
1200	86.29	184.4	124.7	71.6
1300	87.25	191.4	129.6	80.3
1400	88.21	197.9	134.2	89.1
1500	89.21	204.0	138.7	98.0
1600	90.31	209.8	142.9	106.9
1700	91.64	215.3	147.0	116.0
1800	93.33	220.6	151.0	125.3
1900	95.59	225.7	154.8	134.7
2000	98.68	230.6	158.4	144.4
2100	102.88	235.6	162.0	154.5
2200	108.54	240.5	165.4	165.0
2300	116.03	245.5	168.8	176.3
2400	125.76	250.6	172.1	188.3
2500	138.13	256.0	175.4	201.5
2600	153.56	261.7	178.6	216.1
2670	166.40	265.9	180.8	227.2
2670[b]	167.04	266.0	180.8	227.5
2700	167.04	267.9	181.7	232.7
2800	167.04	273.9	184.9	249.4
2900	167.04	279.8	188.0	266.1
3000	167.04	285.5	191.2	282.8
3100	167.04	290.9	194.3	299.5
3120	167.04	292.0	195.0	302.8

[a] 引自 Green 和 Leibowitz(1981)；

[b] Bredig 转换。

Ainscough(1972),Brandt 等(1976)和 Kileen(1980)也开发了类似的关系式。Martin(1982)在他对氧化物热导率的广泛评论中,对这些关系式进行了讨论;把这些关系式与公式(3-4)进行了比较,见图 3-22。

在公式(3-4)前半部分中,热导对温度的$(a+bT)^{-1}$这种依赖关系反映 UO_2作为绝缘陶瓷可接受的形式。在陶瓷中低于大约 1500℃的热传导主要是由晶格振动(K_{latt})间的耦合引起的。a 项考虑晶格不完善引起的声子散射,而 bT 项表示声子之间非调合相互作用引起的贡献;Hedge 和 Fieldhouse(1956),Scott(1958),和 moto 等(1969)所开发的低温下的 $k(T)$早期关系式都是这种函数形式。

· p. 146 ·

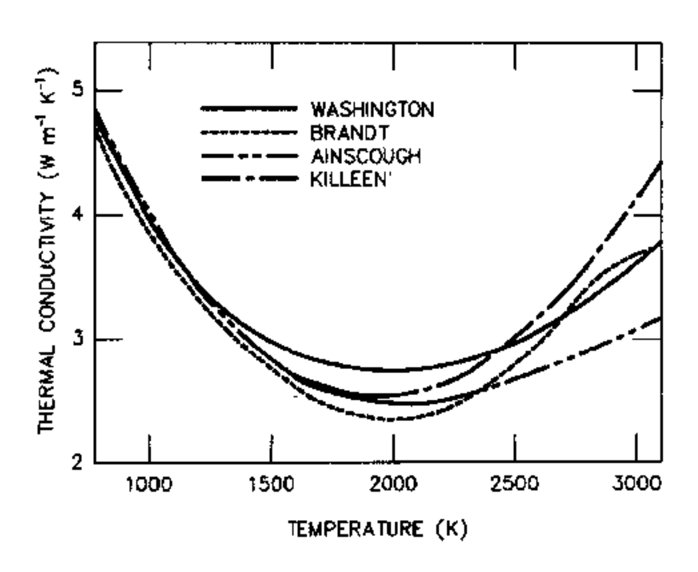


图 3-22 100%TD UO_2的热导率[引自 Martin(1982)]

在温度高于约 1500—1600℃时,由辐射(k_{rad})和电子传输(k_e)产生附加的热传导。de-Halas(1963)分析了这两种形式的热传导,对很多次高温测量中所观察到的热导率向上扬做出了解释。k_{rad}具有 CT^3 形式,在公式(3-4)中就是这样出现的;k_{el}对温度的关系很可能是指数形式,在 Brandt 等(1976)和 Killeen(1980)的关系式中就是采取这种形式。但是,正像 Hyland(1983)所观察那样,确定 k_{latt},k_{rad}和 k_{el}各组分在一直到熔点的相对贡献在理论上是很难的,这是被下列因素所复杂化了,像:在什么温度下 k_{latt}达到某一最小值(~2000K),UO_2在高温下的光学性质;或者是否 UO_2应该被看成常规的半导体(Killeen,1980)或 Mott 绝缘体(Hyland 和 Ralph,1982)。他观察到:这些因素在整个感兴趣的温度区间内引起 $k(T)$的变化不大于±10%,也就是与大多数测量具有相同量级的不确定性。这些考虑促使 Martin(1982)推荐使用公式(3-4),尽管它比较简化:3 个常数 a,b 和 c 考虑比复杂关系式更容易数据拟合。Harding 等(1989)对于稍大的数据库得到相同的结论。

3.5.4.1 化学比和孔隙率影响

大致上说,由于制造偏离正化学比和(到很小的程度)在固溶体中存在着 PuO_2,主要增加了声子-缺陷的相互作用,这样降低了 UO_2的热导率。它们的影响是增加了公式(3-4)中的“a”项,关系式显著地反映了这一固有的依赖关系。例如,Martin(1982)评论了有关

$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-\xi}$的发表数据，推荐下述作为 ξ 和绝对温度 T(K)函数的 $k(T)$[单位为 W/(m·K)]关系式：

· p. 147 ·

$$k(T) = (0.037 + 3.33\xi + 2.37 \times 10^{-4}T)^{-1} + 78.9 \times 10^{-12}T^3 \qquad (3\text{-}5)$$

除了 ξ 项以外，它与公式(3-4)类似。图 3-23 上部的曲线表示不同 O/M 比下的这种关系。图 3-23 下部曲线表示 Philipponeau(1992)推荐的 95%TD$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{1.98}$的实际 k 数据的拟合；Martin 推荐的曲线是公式(3-5)。

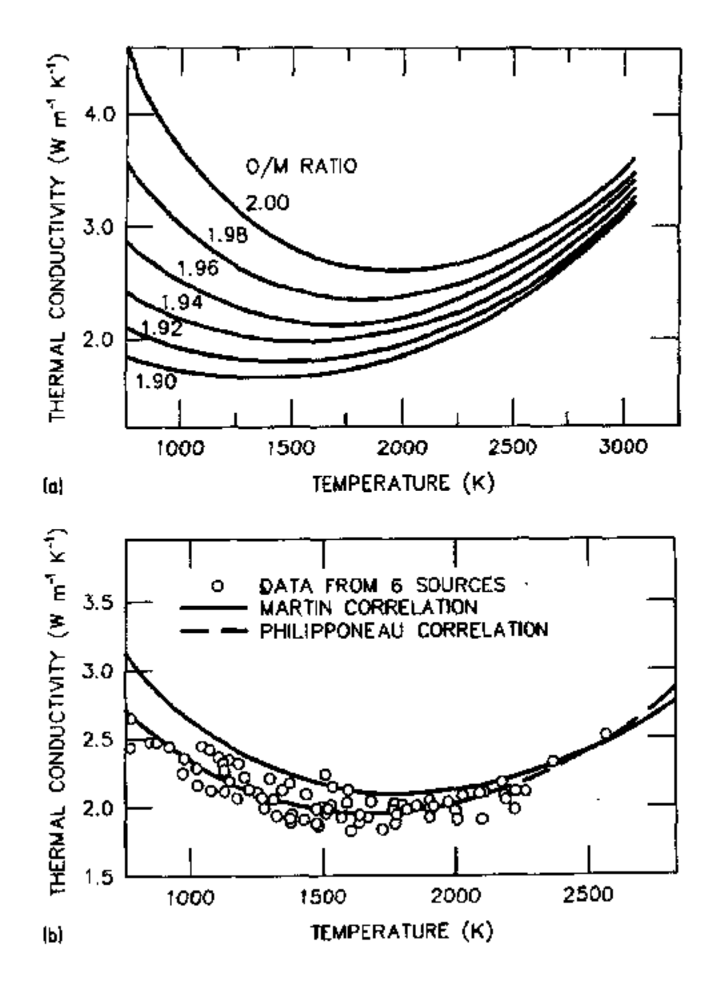


图 3-23　$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-\xi}$的热导率(a) 100%TD 燃料并且 $0 \leqslant \xi \leqslant 0.1$[引自 Martin(1982)]；(b) 95%TD 燃料并且 $\xi = 0.02$[引自 Philipponeau(1992)]

Kingery 等(1954)，Ross(1960)，MacEwan 等(1967)，Goldsmith 和 Douglas(1973)专门研究了孔隙率对 UO_2热导率的影响。他们发现可用下述关系式描述多孔燃料的热导率 k_p，其中 k_0表示完全密实材料热导率，P 为气孔分数，c_1和 c_2为常数

$$k_p = k_0(1 - c_1P) \qquad (3\text{-}6a)$$

适用于 $P \leqslant 0.1$，为修改的 Loeb(1954)公式。

$$k_p = k_0 \frac{1 - P}{1 - c_2P} \qquad (3\text{-}6b)$$

适用于 $0.1 \leqslant P \leqslant 0.2$，为修改的 Maxwell-Eucken 公式(1932)。尽管试验获得的 c_1值为 1

到 4 之间，但 Martin(1982)推荐对 UO_2和$(UPu)O_2$采用 2.5；他推荐 c_2值为 2。

• p. 148 •

3.5.4.2 燃耗的影响

固体裂变产物的存在，以及由于裂变气体泡所形成的气孔的存在会改变热导率。Bradbury 等(1965)首先在辐照过的 UO_2中观察到的气孔和含有 Ba 和 Zr 氧化物的"灰色相"陶瓷夹杂物降低热导。在高温燃料中，他们也观察到了白色的夹杂物，夹杂物含有 Mo，Tc、Ru，Rh 和 Pd(Kleykamp，1985)，这种白色夹杂物增加热导率，尽管总的影响是很小的。类似地，游离铀的存在增加 $UO_{2-\epsilon}$的热导率，每缺 0.01 的氧，约增加 1%(Washington，1973)，但是与化学比偏离带来的通常影响是相反的，化学比偏离降低热导率。

尽管燃料开裂、裂变气体泡和固体裂变产物沉淀的存在对 FBR $(UPu)O_2$和 LWR UO_2热导率的影响是类似的，但是对二种燃料在溶解状态下裂变产物净的影响是不同的。原因还不甚了解。Schmitz 等(1970)制造出具有 8 种裂变产物氧化物附加物的模拟$(U,Pu)O_{2.00}$，它与 16at%燃耗相当。发现这种燃料的热导率是和纯的$(U,Pu)O_{1.97}$相同的。但是，为了克服随燃耗增加产生的 O/M 比增加，通常把 FBR 燃料做成次化学比的，因为辐照引起的 O/M 比增加能引起包壳氧化，见 Kleykamp(1985)和 3.6.3 节。这样，由于低的堆内次化学比引起的热导率增加抵消了由于裂变产物在晶格中积累引起的热导率降低。

对于 LWR 燃料不是这种情况：寿期初时燃料为 $UO_{2.00}$，后来随燃耗增加就成为超化学比的，尽管 O/M 比的增加比主要靠 Pu 裂变的 FBR 燃料要慢得多。这样，热导率随时间降低。在溶解状态的裂变产物进一步降低了热导率，特别是到目前所达到的卸料燃耗 50—60GWd/t(U)时。与 FBR 不同，LWR 元件被设计成气体保持型的，使热导率成倍地降低，这就是 Fukushima 等(1982，1983)，Matzke 等(1991)和 Lucuta 等(1992)要模拟裂变产物对 UO_2性能影响的动机所在。图 3-24 表示 Lucuta 关于模拟燃料的结果，模拟燃料中的裂变产物附加物是模拟 0.3at%和 0.8at%原子燃耗的情况。可以看出，在 LWR 元件的外区(400—600℃)，0 和 8at%燃耗之间的热导率的降低是很大的(～30%)。冷的燃料边

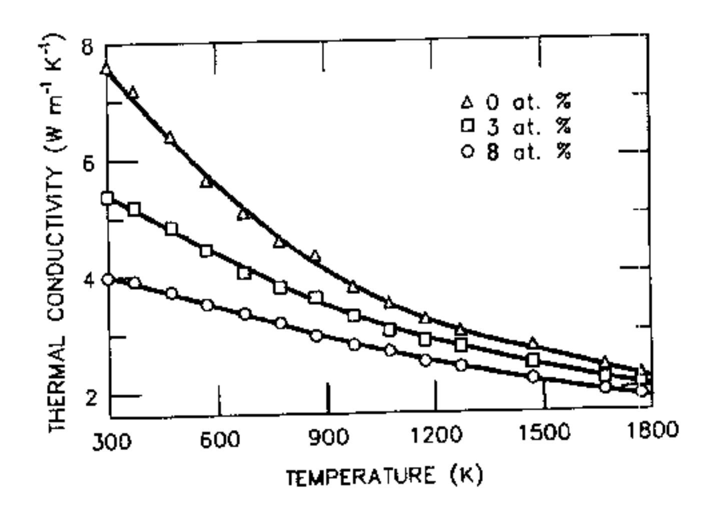


图 3-24 95%TD UO_2和相当于 3at%和 8at%燃耗的模拟燃料的热导率[引自 Lucuta 等(1992)]

缘也是燃耗最高区，这一区似乎控制 LWR 燃料行为；在 3.6.1 节和 3.6.5 节讨论这一问题。

3.5.5 扩散行为

氧化物燃料在堆内所发生的几乎每一个过程中，扩散都起主要的作用。由于这个原因，在全部研究工作中，把 UO_2和$(U,Pu)O_2$中扩散的测量排在第二位，仅次于热导率的研究。Burke(1969)，Marin 和 Contamin(1969)描述了关于 UO_2的早期工作。按照陶瓷氧化物的通常论述方法，Matzke(1986)评论了 $MO_{2\pm\xi}$燃料的目前数据。

• p. 149 •

3.5.5.1 在 $MO_{2\pm\xi}$中扩散

阴离子在 MO_2中的扩散比阳离子快得多，在 $0.6T_m$ 下，D^O/D^M 的典型值约为 10^7 (Matzke,1986)。这一因子归因于在辐照早期氧在燃料中快速再分布。然而，像蠕变和气体原子迁移等很多其它过程是被更慢的运动金属种类扩散所驱动的；从正化学比的偏离大大影响这些过程。例如，在 $UO_{2.10}$中的 D^U 大约是在 $UO_{2.00}$中的 10^4 倍(Matzke,1969)。这使得有可能在低温下进行氧化的烧结过程：一旦致密，燃料很容易在相同温度下还原成 $UO_{2.00}$，因为 $D^O \gg D^M$。类似地，伴随着裂变过程产生的燃料化学比的增加会微妙地改变燃料的行为：LWR 元件经 60GWd/t(U)以后，$UO_{2.00}$会成为接近 $UO_{2.01}$，大大增加了它的蠕变率。

图 3-25 表示出 Matzke(1986)所给出的对于 $MO_{2\pm\xi}$的扩散系数的主要结果。图中的阴影面积表示测量值的范围，实线是对正化学比材料的推荐值。垂直的箭头描绘对于 O/M 比发生所指出的改变时 D^M 和 D^O 的改变。

Harding 等(1989)评论了现存的数据并推荐了 Matzke(1987)的对于 $UO_{2.00}$的关系式(3-7a)，推荐了 Kim 和 Olander(1981)的对于 $UO_{2-\xi}$的关系式(3-7b)，推荐了 Contamin 等(1972)的对于 $UO_{2+\xi}$的关系式(3-7c)，所有关系式中的单位为 m^2/s 和绝对温度 T(K)

$$D^O_{2.00} = 2.6 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{29876}{T}\right) \tag{3-7a}$$

$$D^O_{2-\xi} = 2.2 \times 10^{-8} \xi \exp\left(-\frac{5884}{T}\right) \tag{3-7b}$$

$$D^O_{2+\xi} = 2.5 \times 10^{-7} \xi \exp\left(-\frac{10590}{T}\right) \tag{3-7c}$$

Harding 等指出：阳离子的扩散数据很少，并一般说来都不精确，数值的量级比阴离子扩散情况小，因而难以确定。他们推荐了被 Lambert(1978)所确定的关于正化学比 UO_2 的关系式，其单位为 m^2/s 和绝对温度 T(K)。

$$D^M_{2.00} = 0.65 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{64962}{T}\right) \tag{3-8}$$

他们观察到：在这个公式中的激活能与 Seltzer 等(1971)所发现的 UO_2 蠕变情况下的数值一致。对于 $D^M(MO_{2\mp\xi})$，他们没做推荐，因为没有数据显示出 ξ^2 的依赖关系，而按照与蠕变数据相似来说，应该是期望到有 ξ^2 关系。

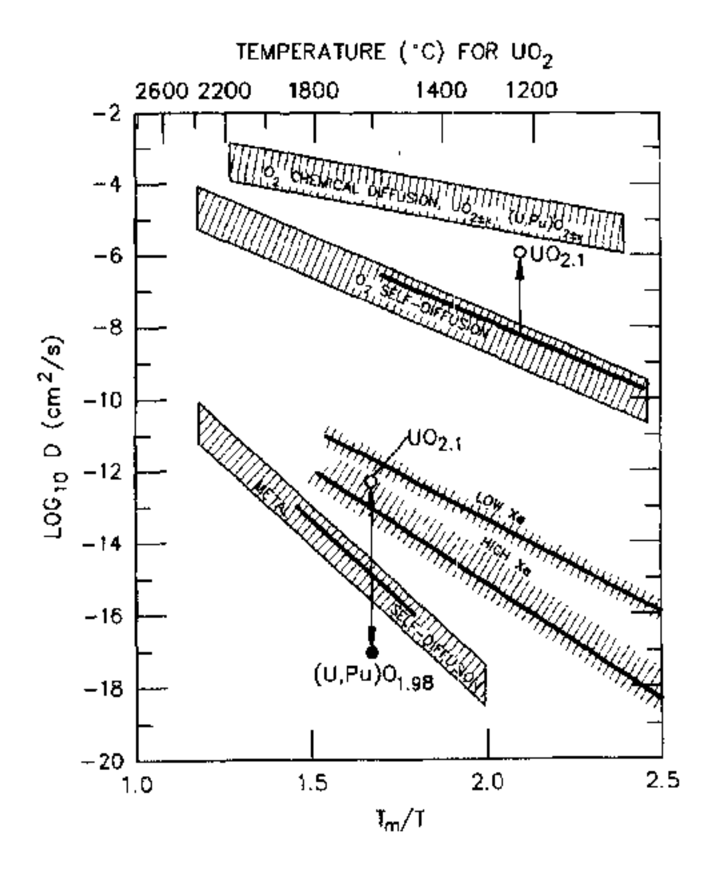


图 3-25 在 $UO_{2\pm x}$和(U,Pu)O_{2-x}中的扩散系数[引自 Matzke(1986)]，阴影面积为测量数据的范围，垂直线是燃料 O/M 比发生所指出的变化时，扩散系数值的延伸

• p. 150 •

3.3.3.2 辐照引起的扩散增加

在 Siloe 反应堆中的系列试验中，Matzke(1983)研究了辐照对在 MO_2中扩散的影响。在 RF 炉中，在良好可控的条件下辐照了薄的扩散"三明治"，小直径的芯块。把^{233}U 涂在芯块的平面上作为示踪剂，并使用高分辨率的 α 分光镜来测量芯块辐照以后的轴向扩散分布。在 130—1400 C温度下，在 7×10^{11}到 6.4×10^{13}f/(cm^{3}s)下做了 13 个试验；保持总的剂量低于 3×10^{19}f/cm^3，因而裂变产物低于燃料中预先存在的杂质水平。也在 700 C，900 C，1100 C和 1300 C下进行了实验室退火以提供关于热激活扩散的可比较结果。

Matzke 发现：在温度低于 1000 C时，有效扩散系数 D^* 直接正比于裂变率 F，也就是

$$D^* = A \cdot F \tag{3-9}$$

式中，D^* 单位是 cm^2/s，F 单位是 f/(cm^{3}s)，$A=1.2\times10^{-29}$cm^5。图 3-26 表示裂变率为 5×10^{12}f/(cm^{3}s)时利用公式(3-9)得出的归一化结果，以温度为变量作的图，同时列出了实验室退火结果。

• p. 151 •

高于 1500 C时，表现出对温度有正常的陡的依赖关系，温度在 1000—1500 C时，扩散随温度有缓慢增加；当温度低于 1000 C时，辐照大大增加了无热的扩散($D^*/D\geqslant10^7$)。

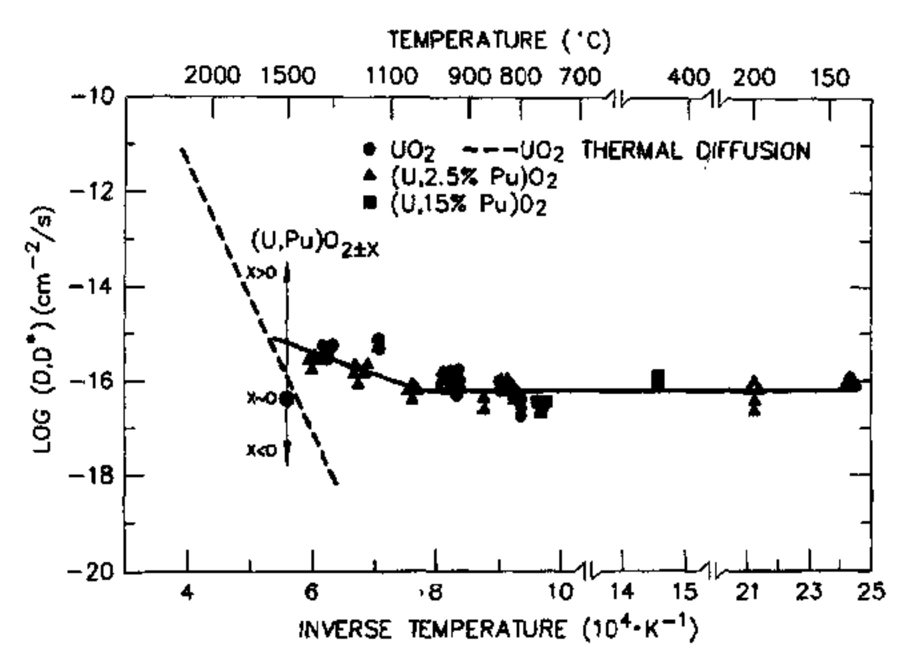


图 3-26 在 UO_2 中辐照引起扩散增加，归一化到 5×10^{12}f/(cm^3s)裂变率

[引自 Matzke(1983)]

3.5.6 力学性能

3.5.6.1 脆性机制

UO_2 和 $(UPu)O_2$ 从它们的力学行为方面看是典型的陶瓷材料，在温度低于 $0.5T_m$ 时是又硬又脆。按照这一脆性机制，破断应力小于屈服应力，破断主要是穿晶的，并以预先存在的缺陷（或是烧结气孔或是表面缺陷）的延伸方式发生，或在杂质处成核。Evans 和 Davidge(1969)和 Canon 等(1971)利用 3 点和 4 点弯曲试验研究了这一区域的 UO_2 行为，发现脆性到延性转变温度 T_c（应力-应变曲线开始成为非线性那一点的温度）随应变率增加而明显增加。按照 Canon 的工作结果，对于 0.092/h，0.92/h 和 9.2/h 的应变率，T_c 分别约为 1100℃，1375℃和 1450℃（见图 3-27）；随晶粒尺寸增加，相应强度稍有降低。$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_2$ 的力学行为显示出对应变率和晶粒尺寸有类似的依赖关系，但与 UO_2 相比较，T_c 大约升高 300℃(Roberts 和 Wrona，1971)。Solomon(1972)发现：UO_2 在这一脆性区域的破断应力(σ_f)随杂质尺寸($2c$)成反比变化，通常符合在脆性材料中裂纹扩展的修正 Griffith 理论

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2\gamma_i \pi E}{(1-\nu^2)C}} \tag{3-10}$$

式中，γ_i 是比表面能，E 是杨氏模量，ν 是泊松比(Sack，1946)；在室温下，σ_f 从 300μm 杂质的 46MPa 到 40μm 杂质的 91MPa 变化。Roberts 和 Ueda(1972)发现：UO_2 的强度随孔隙率增加而显著降低，当孔隙率为 $P=0.05$ 时，在 500℃下的破断模量约为 125MPa；而当 $P=0.15$ 时，为 60MPa。

Yust 和 Roberts(1973)研究了作为在 UO_2 样品中温度的函数的位错运动，图 3-27 表示出这些样品在 4 点弯曲中的短期力学行为。他们得出如下结论：温度低于 T_c 时，位错活

• p. 213 •

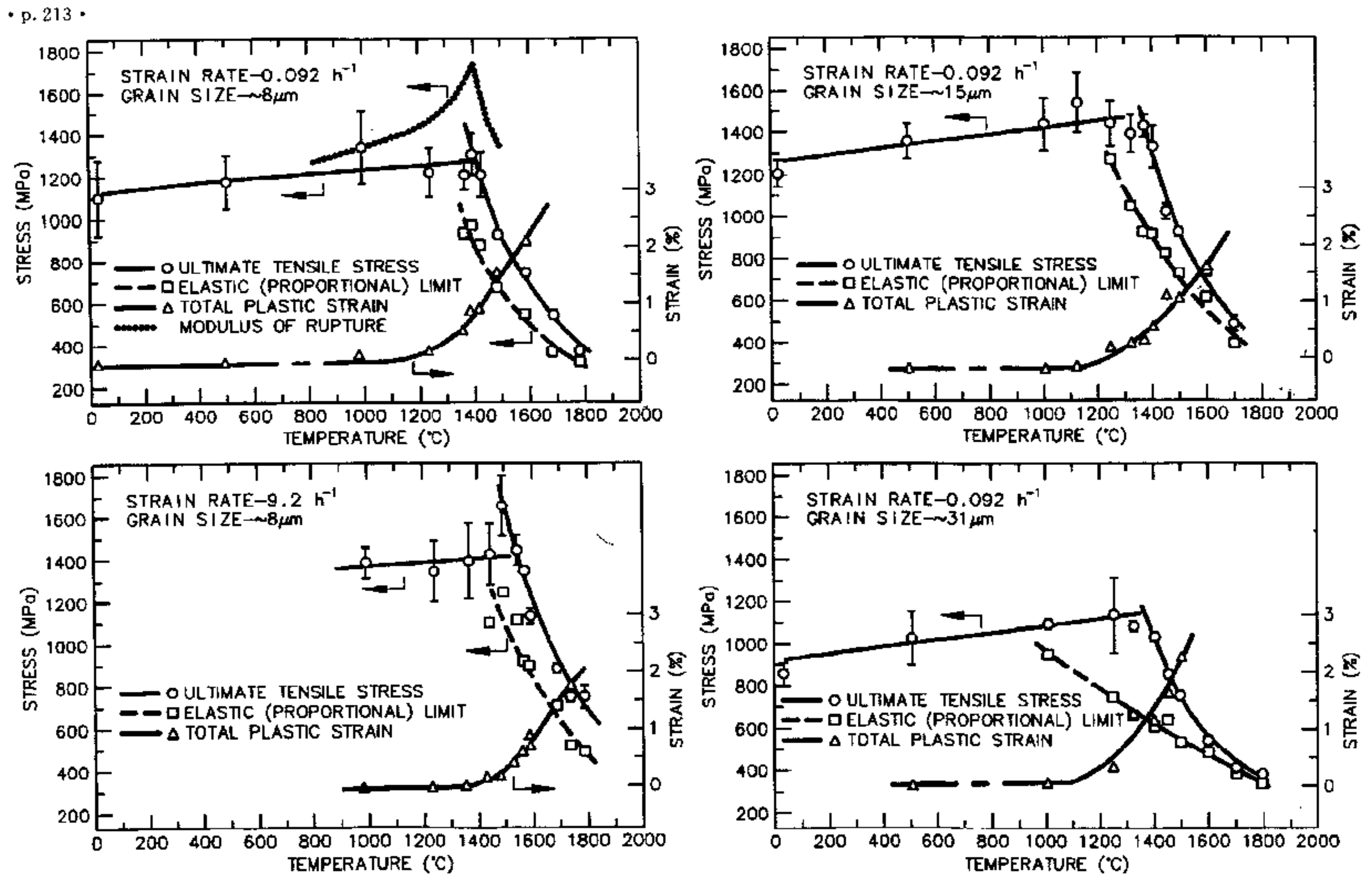


图 3-27 在不同的应变率(左)和不同的晶粒尺寸(右)时,温度对 UO_2的应力-应变行为的影响[引自 Canon 等(1971)]

动发生在裂纹尖部；当温度处于T_c与更高的转变温度T_t(~1400℃)之间时，屈服应力和破断应力是相同的，且随着温度而降低，变形由非扩散控制的位错机制所控制；当温度高于T_t时，是由位错攀登和滑移作用所控制，它引起晶粒边界滑移。实际上，在低温下由于UO_2的脆性行为使得它在初期反应堆启动期间就会径向辐射状的开裂成小块。在堆运行期间，在"桥环"半径r_b以内热的燃料部分由于晶粒生长和热蠕变的作用使裂纹愈合(图3-28)，停堆时，当燃料中心冷到T_c以下时，在中心会重新开裂。包壳中的PCI应力将随着芯块碎块的错匹配而增加，最终取决于燃料在堆内的压缩蠕变强度，像3.6.6节讨论那样。

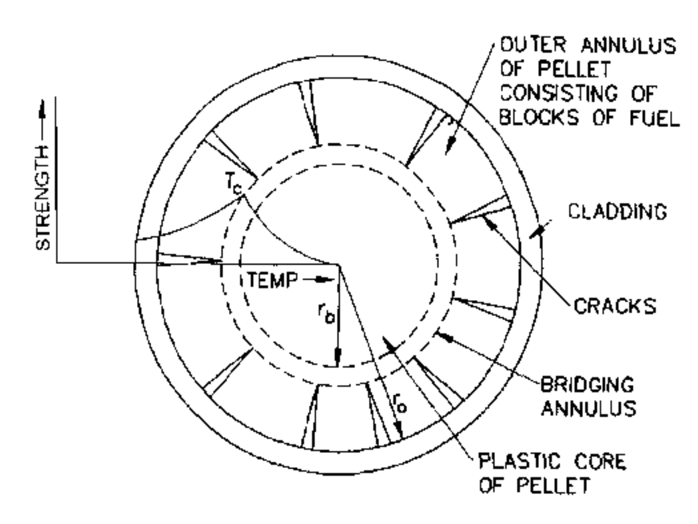


图3-28 燃料芯块中的开裂分布模型，表示出桥环半径R_b，也表示出了$(U,Pu)O_2$的强度与温度的曲线[引自Burton和Reynolds(1975)]

3.5.6.2 蠕变性能

在运行燃料芯块的内部(温度约高于1200℃)热蠕变会起重要作用。Burton和Reynolds(1975)已经在实验室里对UO_2的这种机制进行了研究。他们的结果表示在图3-29中，表明温度和化学比显著地影响蠕变率；如果取整数值，则当温度增100℃，蠕变增加因子约为50，$UO_{2.10}$的蠕变比在相同条件下的$UO_{2.00}$蠕变约快10倍，也就是与两种材料的扩散系数的比值类似(Matzke，1986)。Routbort等(Routbort等，1972)；Routbort和Voglewede，1973)对于$(U,Pu)O_{2-x}$观察到了类似的结果。

Knorr等(1989)和Ruano等(1991)目前对未辐照UO_2在约高于$0.6T_m$温度下的现有数据进行了评论。Knorr和他的同事们宣布：控制蠕变的晶粒边界扩散(Coble，1963)是这一高温区的主要机理。而Ruano等的结论是：扩散所控制的位错过程(Harper和Dorn，1957)支配着蠕变发生。这一争论还没得到解决。

·p. 154·

对UO_2的堆内蠕变行为已进行了广泛的研究，Sykes和Sawbridge(1969)和Solomon和Gebner(1972)使用螺旋弹簧(分别以压缩和拉伸方式)、Bruchlacher和Dienst(1970)使用受压的圆片，Clough(1970)使用棒进行3点弯曲，Perrin(1971)受压的中空圆柱。他们的全部结果相似，表示在图3-30中，归一化到3500psi(24MPa)应力和$1.2\times10^{13}f/(cm^3\cdot s)$

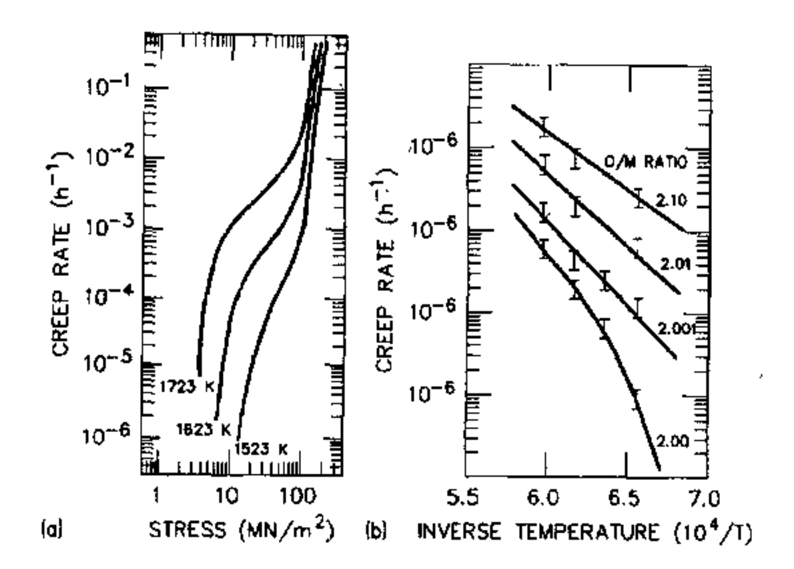


图 3-29 UO_2蠕变与温度和应力的关系，(a) 与应力的关系 (b) 与温度倒数的关系[引自 Burton 和 Reynolds(1975)]

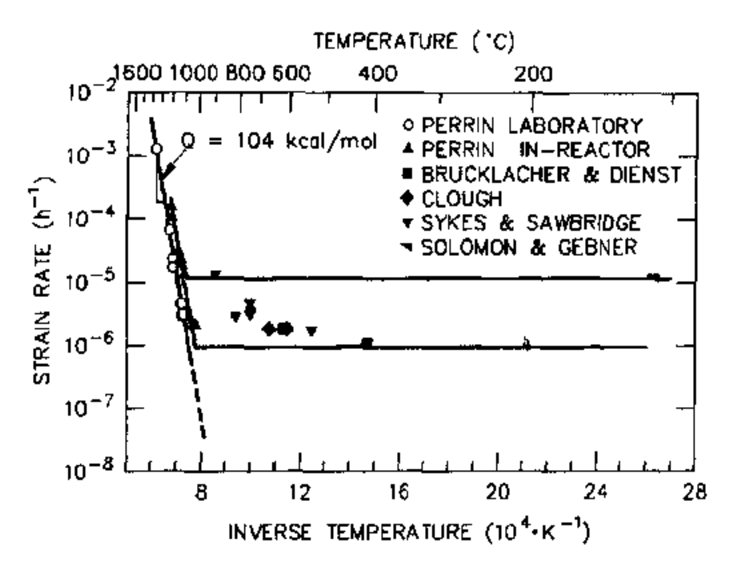


图 3-30 归一化到 3500psi(24MPa)和 1.2×10^{13}f/($cm^3\cdot s$)裂变率的 UO_2 堆内蠕变的全部结果(104kcal/mol≈435.1kJ/mol)[引自 Solomon 等(1971)]

的裂变率。图 3-30 的结果明显表明：UO_2的堆内蠕变包括(a)正常热蠕变增加的高温机制，(b) 裂变过程引起无热蠕变的低温机制。Solomon 等(1971)进一步假设：与 Perrin (1970)在实验室观察到的结果相似，UO_2堆内蠕变有两种应力机制，即稳态蠕变率 ε 正比于 σ 的低应力机制，和 ε 正比于 $\sigma^{4.5}$的高应力机制。他们推荐把 $\varepsilon(h^{-1})$与裂变率 F[单位为 f/(cm^3s)]，应力 σ(psi)和绝对温度 T(K)写成关系式

· p.155 ·

$$\varepsilon = A(F)\sigma^{4.5}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) + A_1(F)\sigma G^{-2}\exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) + c\sigma F \tag{3-11}$$

式中

$$A(F) = \frac{1.38 \times 10^{-4} + 4.6 \times 10^{-17}}{-90.5 + \rho}$$

$$A_1(F) = \frac{9.73 \times 10^{6} + 3.24 \times 10^{-5}F}{-87.7\rho}$$

$$Q = 552.3\text{kJ/mol}$$

$$Q_1 = 376.6\text{kJ/mol}$$

$$C = 7 \times 10^{-23}$$

式中，G 是晶粒尺寸[10μm（常数）]，ρ 是密度（%TD，高于92；如果小，就是92%），R 是普适气体常量。

3.6 氧化物的辐照行为

3.6.1 运行条件

像裂变气体肿胀和释放之类的现象对温度和裂变率是非常敏感的，由于这个原因，讨论氧化物燃料的辐照行为必须从他们在堆内的运行条件开始。对于LWR用的UO_2和MOX元件，运行的平均功率密度为20—30W/g，压水和沸水条件下的包壳温度是290—360℃；功率密度转换成线发热率为16—24kW/m，平均裂变密度为(6.4—9.6)×10^{12}f/(cm^{3}s)。对于FBR的(U,Pu)O_2元件，相应的条件更为苛刻，典型值分别是150—200W/g，650—675℃，30—40kW/m和(4.8—6.4)×10^{13}f/(cm^{3}s)。

图3-31上部曲线比较了在正常的反应堆运行期间在LWR和FBR氧化物中的径向温度分布：在两种型式燃料中，低的热导率引起高的中心温度(1500—2500℃)和陡的温度梯度(～10^2—10^3℃/mm)，但是在(U,Pu)O_2中有更高的值。图3-31的下部曲线表示对FBR和LWR条件下裂变率的径向分布随燃耗的变化是如何的不同。除了伴随初始燃料重结构而引起的改变外，在FBR燃料中的裂变率沿径向位置是均匀的(3.6.2节)。不考虑中心形成空洞的影响，由于密实和Pu迁移引起的裂变率的径向改变约小于15%；况且，一旦建立，分布就不随时间变化。可是，在LWR的热能化条件下，在燃料中发生中子吸收；在如此情况下，燃料表面(T_s)和燃料中心(T_o)温度与燃料热导率$k(T)$，燃料半径r和线发热率H有关，用下列公式表示(Robertson,1959)

$$\int_{T_s}^{T_0} k(T)\mathrm{d}T = \frac{H}{4\pi}\,\frac{I_0(\chi r) - 1}{(1/2)(\chi r)I_1(\chi r)} \tag{3-12}$$

其中χ是燃料中中子扩散长度的倒数(典型值为20—30mm^{-1})，I_0和I_1分别是零阶和1阶修改的第1类贝塞尔函数。对于典型的具有3.1%富集度的PWR UO_2元件，这种吸收或通量下沉的影响在初期是很小的(≤10%)，按照公式(3-12)，中心温度的降低是很小的。

· p.156 ·

随着燃耗的增加情况发生很大的变化，因为^{238}U吸收中子生成^{239}Pu，对燃料表面的裂变贡献逐渐增加，使燃料中心通量下沉越来越大：在平均燃耗达到50GWd/t(U)时，图3-31表明在燃料表面约0.25mm以内的裂变率可达到燃料中心处的3—4倍(Ainscough等，1982)。随着燃耗增加产生的这种径向裂变率的扭曲分布会逐步地降低燃料中心温度，

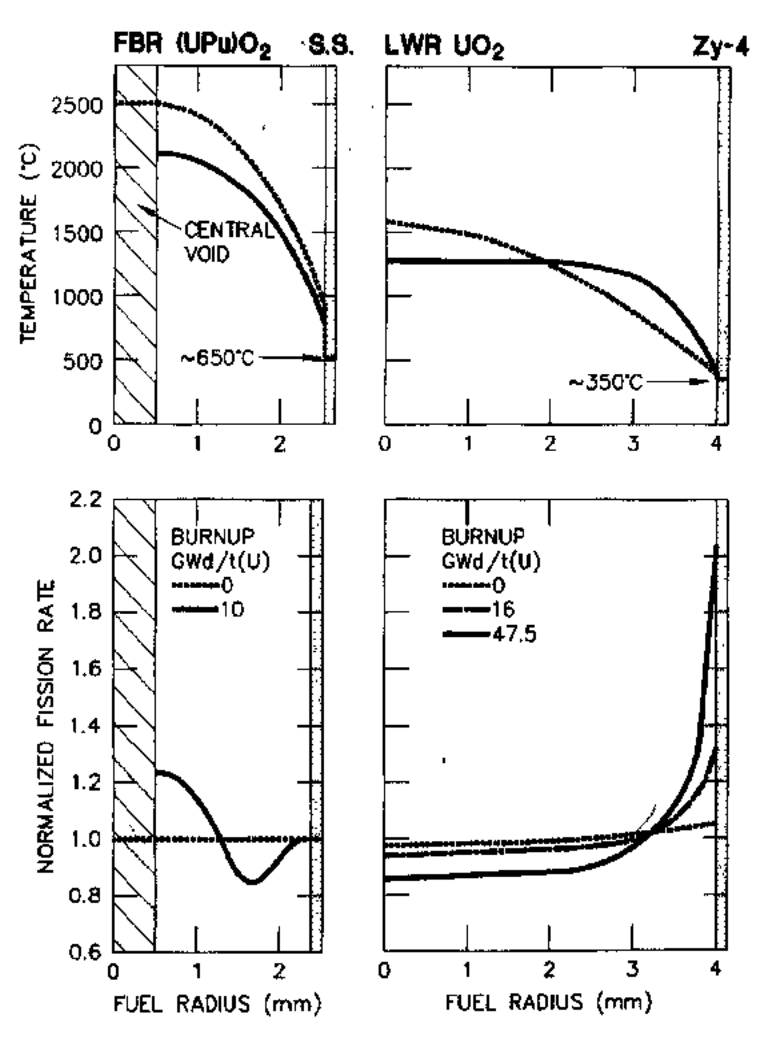


图 3-31　在 FBR 的(U,Pu)O_2中(左)和 LWR 的 UO_2中(右)，归一化裂变率和燃料温度的径向分布

升高靠近燃料表面处的温度，并产生裂变产物的非均匀分布，当讨论裂变产物行为时(3.6.3 节和 3.6.5 节)再考虑这些因素。

3.6.2　受热重结构

3.6.2.1　晶粒生长现象

在图 3-31 表示的 FBR 元件所受到的苛刻条件会引起(U,Pu)O_2重结构，当线发热率在 40kW/m 以上时(图 3-32)，形成四种明显的微结构区。最中心区是空洞，它是由于制造时的空隙(和一部分燃料-包壳间隙)逆着温度梯度向燃料中心迁移引起的。

· p. 157 ·

空洞周围是高密度(≥98%TD)晶粒，它是沿径向拉长的。这些晶粒是由于燃料从凸透镜状的空洞热边(靠内)蒸发在冷边(靠外)凝结产生空洞向内移动燃料向外移动所引起的(MacEwan 和 Lawson，1962；Nichols，1979)。凸透镜状的空洞或起源于大的(>5μm)制造气孔，或起源于燃料中可在发展过程中愈合的初始裂纹，或在溶胶-凝胶(U,Pu)O_2情况

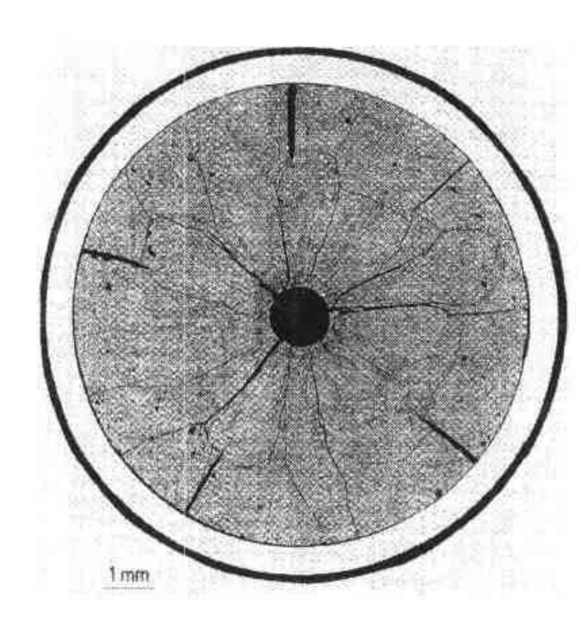


图 3-32　7.5mm，94%TD 的 FBR 的$(U,Pu)O_2$元件在 45kW/m 和 40GWd/t(U)下的受热重结构，阿贡国立实验室提供

下起源于初始燃料粒子之间的弧线交汇点处。空洞移动的速度随温度而指数增加（Sens，1972；Kawamata 等，1977），在约 2200℃下可达 10^{-3}mm/s，在元件满功率运行的最初几小时内就可生成柱状晶，如此的晶粒生长限制到 1700℃等温线处。图 3-33 表示在$(U,Pu)O_2$中凸透镜状的气孔移动情况。

柱状晶以外区域的温度足以高到因为体积扩散而产生晶粒生长，也足以因为表面扩散产生空洞和夹杂物逆着温度梯度发生偏移运动。在这一区域的变大晶粒有时也称为“等轴晶”，沿温度梯度方向稍有拉长，其边界总存在着气泡和裂变产物夹杂。Sari(1986)利用直接电加热方法研究未辐照的$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2-x}$在温度梯度下的晶粒生长，发现在最后晶粒尺寸 G、初始晶粒尺

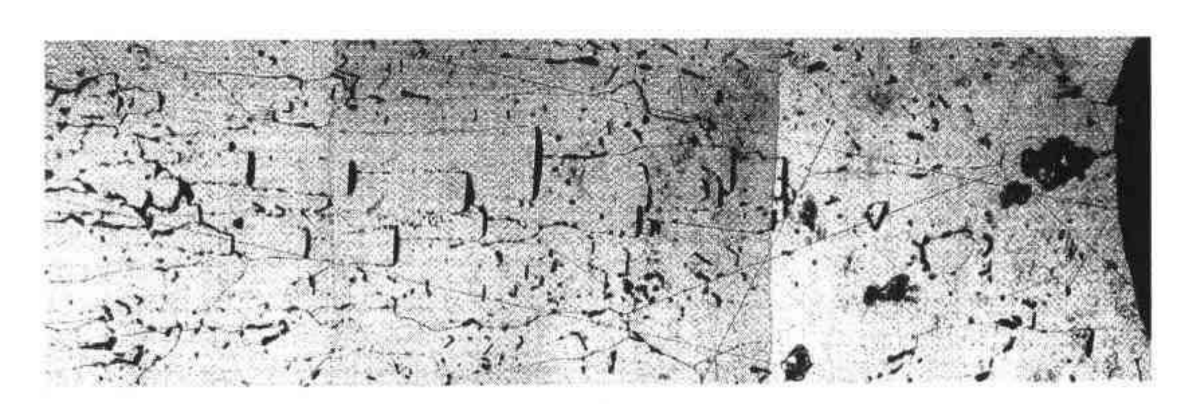


图 3-33　在 FBR 的$(U,Pu)O_2$元件的柱状晶区，凸透镜状气孔的移动，在 32kW/m 条件下辐照 2 天。引自：Lambert 和 Neimark(1973)

寸 G_0(两者单位为 μm)、局部绝对温度 T(K)和时间 t(min)存在下述关系：

• p. 158 •

$$G^3 - G_0^3 = ct \cdot \exp(-Q/RT) \tag{3-13}$$

其中 c 是常数(单位为 $\mu m^3/min$)，Q 是过程中的激活能(单位为 kJ/mol)。他发现$(U,Pu)O_{1.97}$中的晶粒生长比$(U,Pu)O_{2.00}$中的晶粒生长快得多，前置指数因子分别为 $1.11\times10^{12}\mu m^3/min$ 和 $2.55\times10^{9}\mu m^3/min$，相应的激活能是 446 和 319kJ/mol。当温度低于 1200℃时，对于实际的辐照时间(10^4h)，不发生明显的晶粒生长。

等轴晶生长区和包壳之间的燃料保持着初始微观结构和密度，简称为非重结构区。这一区燃料在 1200℃以下运行，其迁移性低，因而燃料趋于保持它的大部分初始特征。然而，辐照会提高这一区的体积扩散和蠕变率，因而会发生有限的热压和氧的重新分布。

在低的冷却剂温度下和 LWR 的典型适中的线发热率(16－24kW/m)下，中心温度保持在 1300－1400℃以下，在光学显微镜下基本看不到燃料微观结构的变化(图 3-34)。受热重结构一般包括在燃料内部(r/r_0<0.5)的等轴晶生长，和半径方向的裂纹，裂纹存在于桥环(r_b/r_0～0.6)以外的冷燃料区，见图 3-28。当然，在反应堆停堆时，燃料内部表现出裂纹：在满功率运行时他们是不存在的。根据 LWR 燃料的微观结构，Manzel 等(1985)推导出晶粒生长动力学。他们发现了公式(3-16)中 UO_2的前置指数和激活能分别是 $1.1\times10^{11}\mu m^3$/min 和 364kJ/mol；与 Sari(1986)所确定的有关 (U,Pu)$O_{2-\varepsilon}$的值类似。

图 3-34 在 10mm 轻水堆 UO_2 元件中，在大约 24kW/m 和 30GWd/t(U)情况下，启动或停堆引起的裂纹和有限的晶粒生长
[引自：Argonne National Laboratory]

3.6.2.2 氧和钚的重新分布

除了晶粒生长以外，在辐照早期，氧化物元件中陡的热梯度会引起氧和钚的重新分布。晶粒生长和燃料成分的重新分布的确是紧密相关的现象，这里对他们分别处理只是为了方便。

· p. 159 ·

Rand 和 Roberts(1965)首先假设：氧的快速重新分布在气体相中能够首先发生，是通过 CO/CO_2或 H_2/H_2O(从燃料杂质而来)的混合物到达敞开的燃料-包壳间隙，径向裂纹和燃料中连通的孔隙。通用电气公司的人员认为：氧也能在固体相中快速扩散，并在实验室的热梯度试验中证明了这一点(Evans 等，1969)。图 3-35 表示在(U,Pu)$O_{2-\varepsilon}$FBR 元件中通过气体和固体相发生由他们确定的重结构，这是以燃料初始化学比函数形式表示的，线发热率为 45kW/m(Evans 和 Aitken，1974)：Sari 和 Schumacher(1976)在试验室的试验中以及 Conte 等(1979)对辐照的燃料都测到了类似的结果。在辐照的早期阶段发生氧的重新分布，对于低密度燃料，通过气体相的传输发生得更快，所以重新分布也更快。这种重新分布改变了燃料的径向温度分布(通过化学比的改变)，这样也就改变了晶粒生长的程度。

在柱状晶形成期间，发生铀和钚的自然分离，这是由于在高温平衡状态的(U,Pu)O_2中 U 和 Pu 的组成和蒸汽压是不同的。对于初始 O/M 比为 1.98 或更高时，在蒸汽中 UO_3是主要的，这样，蒸汽凝结的过程就导致铀向外运动，靠近中心空洞处产生钚富集，在柱状晶的外边界发生钚贫化(图 3-36)。在更低的初始燃料化学比下(O/M<1.94)，Pu 是主要的，在接近中心孔洞处观察到 Pu 减少。Bober 等(1971)，Lackey 等(1972)和 Meyer(1974)给出了重新分布的详细公式。

· p. 160 ·

3.6.2.3 堆内燃料密实

20 世纪 60 年代末，希望 LWR 有更高的卸料燃耗，于是引起使用相对低密度的 UO_2

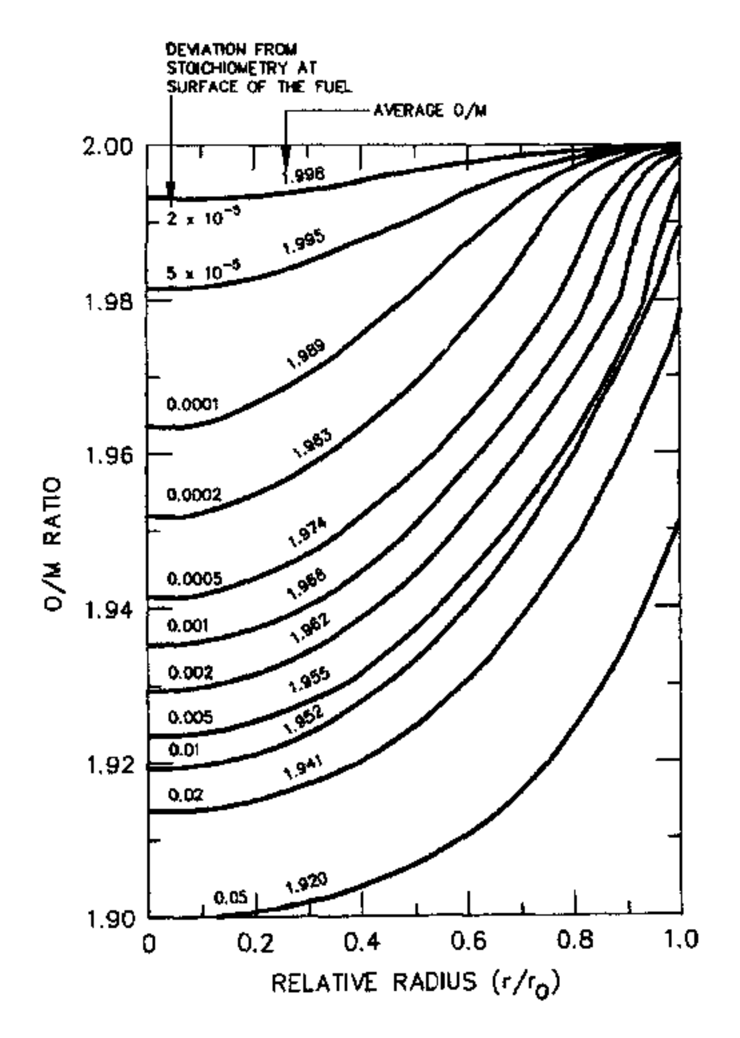


图 3-35 在 45kW/m 的 FBR(U,Pu)O_2元件中氧重新分布与初始 O/M 比的关系。引自 Evans 和 Aitken(1974)

(90%－92%TD),以便补偿燃料肿胀。但是后来像 Pati 和 Fuhrman(1982)所强调的那样:这种降低密度并没考虑全面,因为气孔尺寸分布的作用直接引起芯块摞变短,芯块间生成间隙,由于包壳坍塌引起燃料破坏,1972 年在一些 LWR 发生了这种情况。这些破坏导致了对于反应堆运行条件(USAEC,1972)的临时限制,并对引起的原因,即燃料的堆内密实进行了很多研究。

• p. 161 •

Freshley 等人(1976)对这种现象进行了工业规模的研究。他们使用 20 种 89－97% TD 的 UO_2(9 种是特制的,11 种是取自制造厂),在通用电气公司的试验反应堆中(GETR)研究密实行为与芯块特性和辐照条件的关系,在堆内裂变率能保持不变。他们发现 UO_2初始微观结构强烈影响密实,下列因素的联合影响会产生密度的最大改变:气孔最小,1μm 以下气孔份数最大,晶粒尺寸最小、初始密度最低。图 3-37 表示稳定的和不稳定的 UO_2在 GETR 堆内辐照前后的气孔尺寸分布对照。具有大的初始晶粒尺寸和 1μm 以上直径的气孔的燃料即使是 91%TD 也是稳定的。如果密实发生,它也与裂变率、温度和燃耗有关;与轴向限制和氦气预加压无明显的关系。利用在 1200－1700C下长时间的退

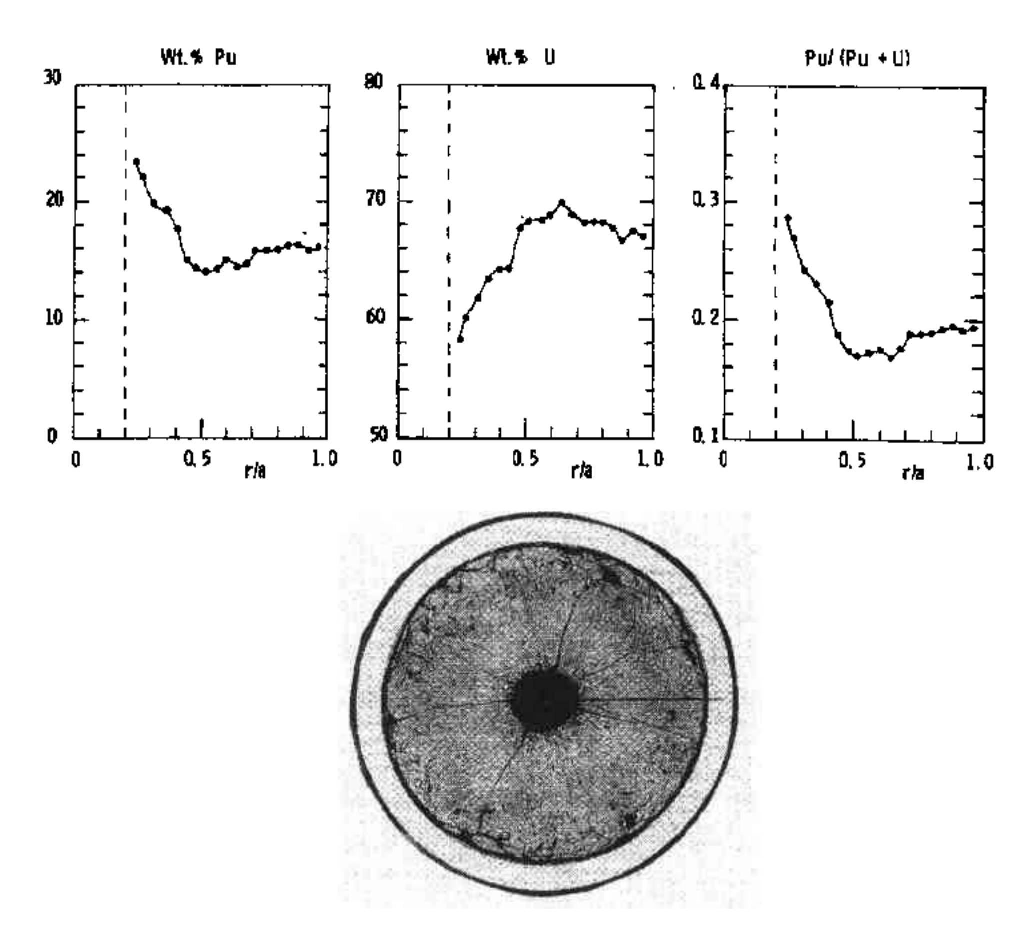


图 3-36 在$(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{1.98}$中 Pu 和 U 的径向分布 EPMA 测量值，线功率为 32kW/m，燃耗为 110GWd/t(U)（线表示 EPMA 的记录轨迹）[引自 Meyer(1974)]

火确定是否纯粹的热作用能引起密实。结果表明：1×10^{13}f/(cm^{3}s)的裂变率相当于 1300－1400℃，这是由 Marlowe(1973)导出的与 UO_2中辐照增加的扩散 1.3×10^{-16}cm^2/s 相一致的值，并落在了 Matzke(1983)后来确定的二个数值当中的一个因子之内，如图 3-26 所示。此外，在 1600℃48h 实验室退火期间的密度改变约为堆内发生的最大收缩。尽管所发生的晶粒生长是在实验室做的，不是在堆内发生的，但是这一工作建立了用“复烧”试验来评估芯块尺寸稳定性的概念，“复烧”已是目前制造质量控制的一个步骤(Maier 等，1988)。的确，具有大晶粒和极少小气孔的芯块能够大大减小正常反应堆运行期间的燃料密实。

· p. 162 ·

在 FBR 的(U,Pu)O_2中，燃料密实只是正常重结构的一部分，倾向于可以忽略。FBR 芯块将产生密度≥98%TD 的柱状晶和约为 95%TD 的等轴晶，一个多孔的固体芯块变成内部致密的少孔的环形芯块。尽管不重结构的区域会产生一些收缩，但通常是长度减小较少(～1%)，即使对反应性也是不特别重要：轴向的芯块开裂和燃料肿胀快速作用补偿了他们。况且在 LWR 中经历的包壳坍塌到芯块与芯块的间隙上进而引起破坏的情况不会发生在 FBR 的不加压的冷却剂条件下。

Lambert 和 Neimark 为了研究重结构与线发热率(33－48kW/m)和平面有效密度

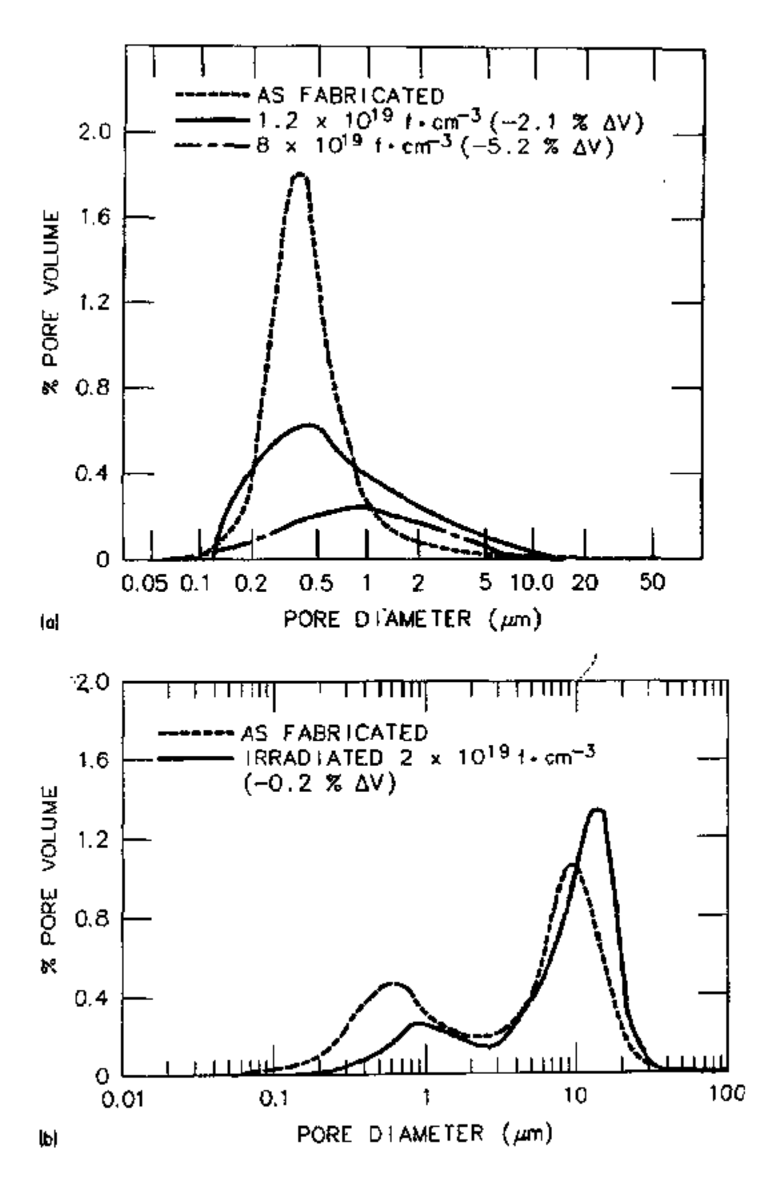


图 3-37 在 LWR UO_2中，辐照对气孔体积分布的影响，(a) 不稳定材料；
(b) 有造孔剂的稳定材料[引自 Freshley 等(1976)]

(81%—92%TD)的关系，在 EBR-Ⅱ堆进行 1 天辐照试验(1973)，似乎观察到 FBR 元件的最大轴向收缩。具有最低平面有效密度的元件含有低密度值的$(U,Pu)O_2$芯块(～84.5%TD)，此芯块是中断烧结得到的；在堆内，这种多孔的芯块发生密实，燃料摞长度减小 1.7%—2.7%，且与线发热率无关。通常用更常规的技术制造低密度芯块，如预压制块法，产生的大部分气孔大于 2μm。Carlson 研究(1974)表明：这样的燃料在快中子通量试验装置(FFTF)中的运行性能是可以预测的，燃料柱长度减小为 13%或更小。

3.6.3 裂变产额和氧的平衡

当氧化物燃料中 U 或 Pu 原子裂变时，使 2 个氧原子游离并生成 2 个裂变产物原子，

其质量为 80—150amu(本卷 11 章图 11-1)*。Kleykamp(1985)把裂变产物分成两大类:一类是不与自由氧起反应的,另一类是起反应的;每一类又有两组。非氧化的第 1 组是不溶性稀有气体 Xe 和 Kr,以及挥发性的 Br 和 I;它们或者在燃料中形成气泡,或者跑到气腔中(或两者)。第 2 组包括通常以白色金属夹杂物形式出现的裂变产物:Ru,Tc,Rd,Pd,Te,Sn,Sb,Ag,Cd 和 In;U 和 Pu 常常存在于这些夹杂物中。

• p. 163 •

与氧发生反应的裂变产物或者沉积或者溶解在晶格中。第 3 组包含元素 Cs,Mo,Ba,Te 和 Rb,这些元素形成复杂的氧化物沉淀,像在燃料表面的 Cs_3MoO_4或在中心空洞的 $(Ba_{1-a-b}Sr_aCs_b)(U,Pu,Zr,Mo)O_3$;其余的裂变产物是第 4 组,作为固溶形式的氧化物存在于氧化物晶格中,它们包括 Zr,Nb 和稀土 Ce,Pr,Nd,La,Y,Sm 和 Pm(图 3-38 表示了

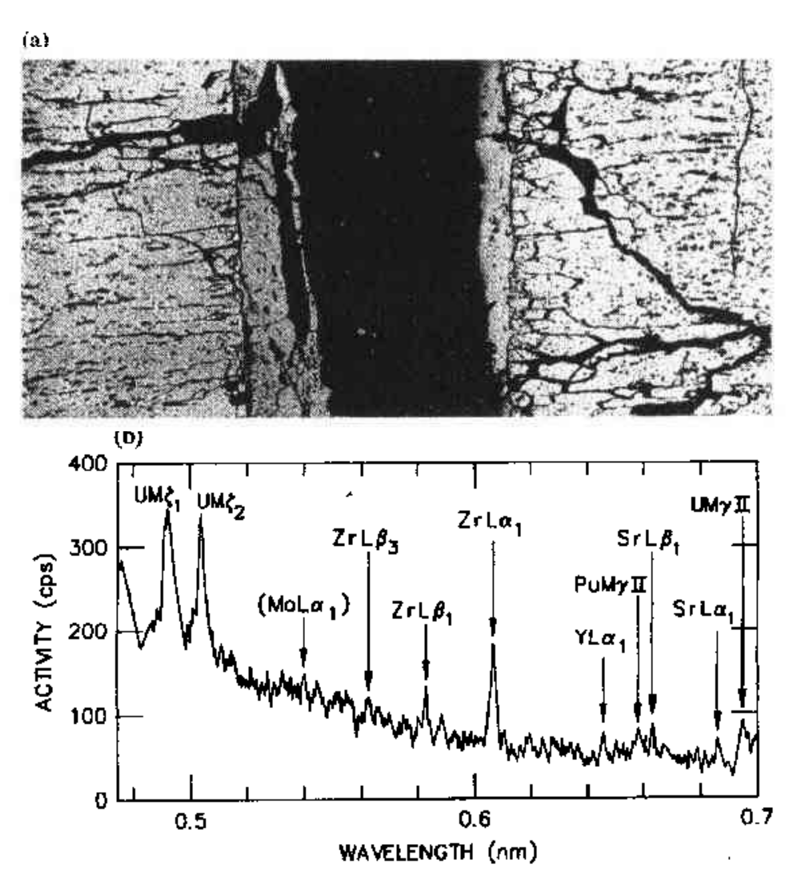


图 3-38 在 FBR(U,Pu)O_2氧化物中的裂变产物氧化物。(a) 在中心空腔处的分离相,引自 Duncan 等(1971)。(b) 溶解在燃料中的 Sr,Y 和 Zr 的 X 射线谱,引自 Kleykamp(1985)

二种形式)。一些元素以多于一组的形式存在。例如,Mo 和 Te 可以形成氧化物或金属沉积,取决于燃耗和氧的势能;Zr,Sr 和 Y 通常以固溶的形式,但是也可能以氧化物沉积形式;Cs,Te,Br 和 I 无氧时能形成化合物。

在^{235}U 裂变期间所产生的自由氧几乎都被所生成的裂变产物所捕获,因而,LWR 燃

* 大约每 400 次裂变发生一次三裂变(三个碎片);在运行反应堆,此反应是氚主要来源。

料的化学比随燃耗增加只有很小的增加。根据对 43kW/m 辐照到 4at%的 $UO_{2.003}$元件的电子探针分析结果,Kleykamp(1979)得出:过剩的氧已被包壳所吸收;然而,假如不发生吸收,他估计:每 1%燃耗燃料 O/M 比将约增加 0.0013。Cubicciotti 和 Sanecki(1979)对运行在 23kW/m 的元件获得下列数据:每 1%燃耗,O/M 比接近增加 0.001。

^{239}Pu 裂变产生能形成氧化物的元素比^{235}U 裂变情形少(表 3-8),因而 FBR 燃料的化学比随燃耗增而快速增加。对于初始 O/M 比为 1.97 的燃料,假设氧不被不锈钢包壳所吸收,Kleykamp(1985)估计:FBR 的$(U,Pu)O_2$的 O/M 比随燃耗 B(at%)增加按下式增加

• p. 164 •

表 3-8 由快中子裂变产生的裂变产物浓度,ppm(重量)[a]

不氧化的			氧化的		
第 1 组	惰性气体/挥发性的		第 3 组	氧化物沉淀	
元素	U-235 裂变	Pu-239 裂变	元素	U 235 裂变	Pu-239 裂变
Xe	1050	1150	Cs	960	950
Kr	120	60	Mo	89	790
Br,I	80	100	Ba	390	310
			Rb	130	60
总量	1250	1310	总量	2370	2110
第 2 组	金属沉淀物		第 4 组	在栅格中的氧化物	
元素	U-235 裂变	Pu-239 裂变	元素	U-235 裂变	Pu-239 裂变
Ru	480	800	Zr	1000	650
Tc	220	210	Nd	980	870
Rd	130	230	Ce	690	630
Pd	110	580	Pr	340	260
Te	140	170	La	290	269
Sn	32	35	Sr	260	100
Sb	14	14	Y	180	60
Ag	8	80	Sm	140	220
Cd	8	35	Pm	90	110
In	1	4	Nb	7	7
总量	1143	2158	总量	3977	5167

[a] 按照 Kleykamp(1985);在 1 at% 燃耗和一年冷却以后,用 Meek 和 Rider(1972)的裂变产额(1972)。

$$O/M = 2 - 3.7 \times 10^{-4} \cdot (B - 9)^2 \tag{3-14a}$$

适用于 B≤9 和$^{238}U_{0.7}{}^{239}Pu_{0.3}O_{1.97}$(大功率反应堆燃料,像 SPX 1);

$$O/M = 2 - 5.2 \times 10^{-5} \cdot (B - 25)^2 \tag{3-14b}$$

适用于 B≤24 和$^{235}U_{0.7}{}^{239}Pu_{0.3}O_{1.97}$(小试验堆燃料,像 EBR-Ⅱ)。

尽管氧会被钢吸收,并与裂变产物一起是化学相互作用的原因(见 3.6.6 节),但这一过程终将被高燃耗下燃料表面生成⟨Cs_2MoO_4⟩或⟨Cs_3UPuO_4⟩相所减缓(Neimark 等,1972),即 Tourasse 等所说的“联合氧化物获得”(1992)。对 LWR 和 FBR 燃料,燃料和裂变产物之间形成复杂相的动力学由 Lindemer(1981)作了全面的评论;类似地,Fee 和 Johnson(1981)处理了 Cs－U－O 化学。

3.6.4 燃料肿胀率

$(U,Pu)O_2$的晶格参数随燃耗增加而实际稍有降低。也就是,更小的裂变产物氧化物,像氧化铈和氧化锆代替了$(U,Pu)O_2$,引起(不是突然地)晶格小量收缩。Kleykamp 和 Rejsa(1984)发现:在运行温度下$(U_{1-y}Pu_y)O_{2-\xi}$的晶格参数 α(单位为 pm)可用燃耗 B(at%)的函数表示

· p.165 ·

$$\alpha = 547.0 - 7.4y + 30\xi - 0.083B \tag{3-15}$$

在 400℃或更低温度下辐照的 UO_2发生相反的影响:晶格参数随燃耗增加而增加(Davies 和 Ewart,1971;Leach 等,1988),只是在功率快速剧增或在 1100℃的实验退火以后才表现出类似于公式(3-15)的行为。在低温下的这种膨胀归因于辐照引起的点缺陷,在约为 60GWd/t(U)时点缺陷达到饱和。这是在 LWR 燃料表面形成多孔细晶粒材料“环”的阈燃耗值(Walker 等,1992;Une 等,1992),这两种影响肯定是相关的。

Assman 和 Manzel(1977)用比重瓶测量辐照后芯块的密度并利用定量金相法研究它们的内部孔隙,确定了轻水堆 UO_2的宏观肿胀率。芯块是取自于在 Obringheim PWR 中以 20－24kW/m(T_c<1300℃)和以 40kW/m(T_c～1650℃)运行的元件。在低温燃料中所观察到气孔认为是保留的烧结气孔中的大气孔部分,因为在所研究的燃耗区间内大气孔的改变是可以忽略的。图 3-39 表明测量的肿胀率是:每 10GWd/t(U)为 1.0±0.15%ΔV,或每 10^{20}f/cm^3 为 0.4±0.06%ΔV;后来,Franklin 等(1984)对 LWR 数据进行了更广泛的调查获得了相同的肿胀速率。这一速率相当于固体裂变产物在无气孔的基体中加上裂变气体保持在晶粒中的肿胀率。对比之下,Assman 和 Manzel 针对 40kW/m 元件获得每 10GWd/t(U)的肿胀率约为 2.1%ΔV;他们把这一差别归因于裂变气体在高温下沉积。Zimmerman(1979)针对在 BR_2反应堆中在不受约束的 1000－1750℃的等温条件下辐照的小 UO_2样品,观察到了类似的行为。

Richt 等(1962)针对在 260－370℃下辐照的 UO_2-不锈钢金属陶瓷的密度测量,得出的肿胀率为每 10GWd/t(U)肿胀 0.8%－1.0%ΔV(图 2-13,本卷第 2 章)。对希平港的板型燃料也进行了测量(Bleiberg 等,1963),UO_2肿胀率值处于上述值和 Assman,Manzel 的高温下的值之间,为每 10GWd/t(U)肿胀约为 1.7%ΔV,针对金属陶瓷燃料测得的值为每 10GWd/t(U)肿胀 2%ΔV,上述二者中心温度为 800－1000℃(见图 2-15,本卷第 2 章)。在希平港数据中,观察到了低的初始肿胀率,为每 10GWd/t(U)肿胀 0.4%ΔV,被认

为是肿胀的经典数据，数值低的原因是肿胀与燃料密实同时发生，当时还不知道有密实现象。

• p. 166 •

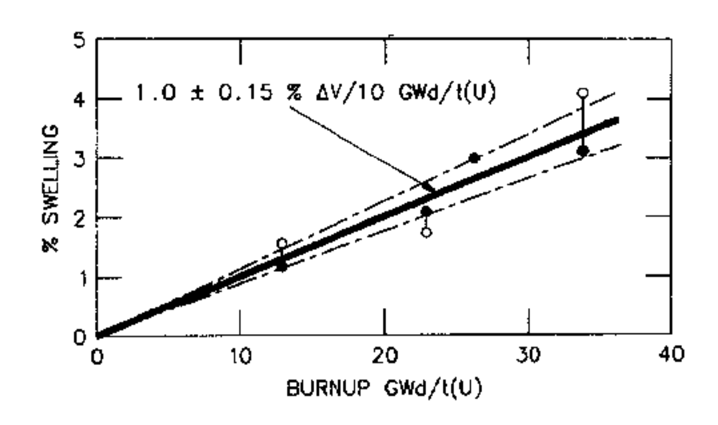


图 3-39 LWR UO_2基体肿胀与燃耗的关系[引自 Assman 和 Manzel(1977)]

3.6.5 裂变气体行为

Xe 和 Kr 大约占裂变产物的 13%。像在所有燃料中那样，Xe 和 Kr 对 UO_2和 $(U,Pu)O_2$都是化学惰性的和不溶解的。这些气体趋于以气泡形式析出(因而增加肿胀)，并扩散到自由表面(因而增加元件内压)。裂变气体释放量主要依赖于运行条件，并且是燃料设计中难于处理的问题。例如，由于功率适中，LWR 堆芯中大部分燃料都能保持 95% 或更多的裂变气体，在其温度下，气体肿胀很小。这样允许达到高的燃耗且 PCI 小，并且不会使元件中可用的有限自由空腔产生过压。但是由于突然肿胀，保持在芯块中气体的释放也会增加 PCI。LWR 燃料的这种易损性已经引起了对与裂变气体有关的现象进行广泛的研究[见 Pugh 的全面评述(1980)]，为了预示燃料元件的性能，将重点放在与计算机程序有关的模型上(Bonilla，1980；Gittus，1983)。

尽管被与 LWR 燃料相同的现象所驱动，但是由于在正常运行期间高功率的 FBR 燃料保持很少的裂变气体(10%－20%)，设计元件时假设 100% 释放。在扰动工况下，FBR 燃料表现小的 PCI 并有大的破损裕量(Tsai 等，1985；Boltax 等，1991)。

3.6.5.1 重溶的影响

氧化物燃料中晶粒内气泡的非均匀成核是来自于气体原子与裂变碎片后面留下的点缺陷的联合*；用透射电子显微镜偶然可以发现它们排成直线[如图 3-40(a)中所示]。气泡吸收空位和气体原子而生长，但它们寿命很短，这是由于它们直接与其它裂变碎片碰撞或(更频繁的情况是)与其它裂变碎片轨迹周围电离作用产生的热影响区相作用而重新溶解在晶格中。

这一“重溶”现象是由 Whapham 和 Sheldon(1965)发现的，它引起裂变气体在晶格中

* 每一次裂变产生两个高度离子化的原子，裂变碎片是指其一。裂变事件中，由于晶格碰撞和离子化，损失 60－100MeV 能量。在 UO_2中，碎片到停止的距离，即反冲区间，约为 10μm；然后成为晶格中的杂质原子。

的动态溶解性;因为低的热导率产生大的热脉冲和高的相关的热弹性脉冲,所以重溶机理是很重要的。Turnbull(1980)假设:这种压应力引起附近直径为 4—25nm 的气泡破裂;4nm 以下的气泡需要的压力太高,对于 25nm 以上的气泡,脉冲的有效体积太小,不能使气泡消除;一些观察研究指出:随着功率密度的增加,稳定气泡的尺寸可能降低。用透射电子显微镜对在 25W/g 以上的高功率密度下辐照的 1at. %燃耗的 UO_2进行了分析研究,Baker(1977)估计:一直到 1300℃时,气泡中的气体含量大约是生成气体总量的 20%,在 1600℃时,最大值约为 40%[图 3-40(a)];这就是说,大部分晶粒内的裂变气体是以气体原子形式存在的。在低温下也可能是在低的功率密度下,Ray 等人(1992)在 4.5at%的 UO_2中观察到了 8nm 的气泡;这些气泡大部分是与相同大小的裂变产物析出相连在一起[图 3-40(b)]。

• p. 167 •

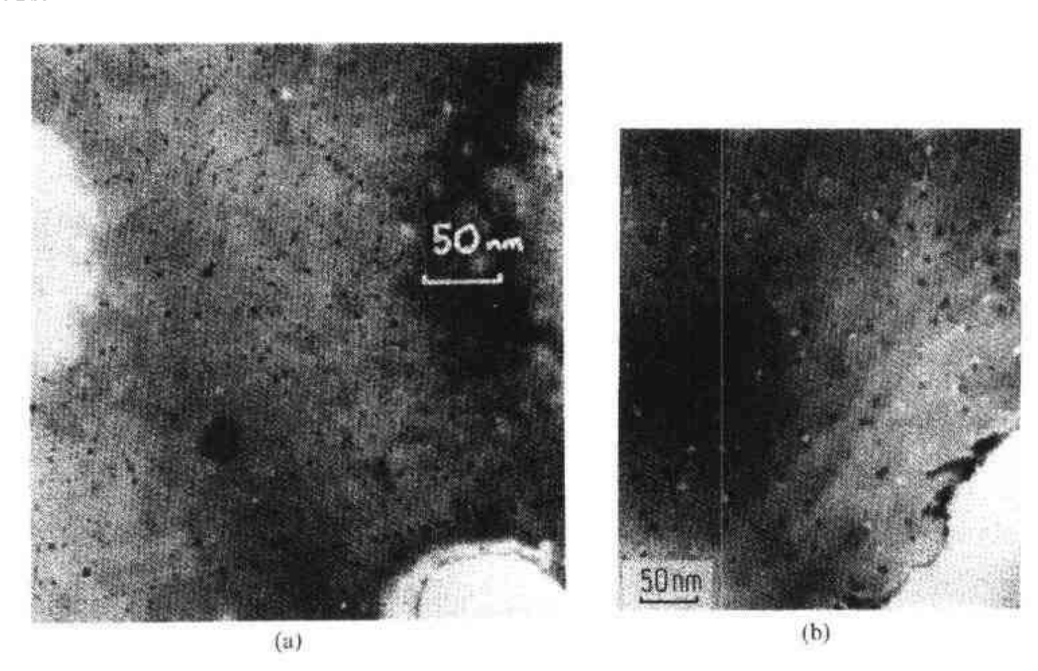


图 3-40　在辐照的 UO_2中的裂变气体泡。(a) 在低燃耗和 1650℃下,沿着裂变碎片径迹[引自 Baker(1977)];(b) 在高燃耗和 700℃下,连到固体裂变产物夹杂上[引自 Ray 等(1992)]

3.6.5.2　燃料结构和气体释放

尽管在距燃料表面反冲范围以内的裂变产物可能逸出,得到低的、与温度无关的且正比于裂变率的气体释放(Wise,1985),但是低于约 800℃时,氧化物没表现出其它明显的容积释放。随着温度和燃耗的增加,扩散开始重要起来,并且受重溶所支配的细小气泡首先析出在具有暗色外观的燃料环的晶粒内(见 Stehle,1989)。

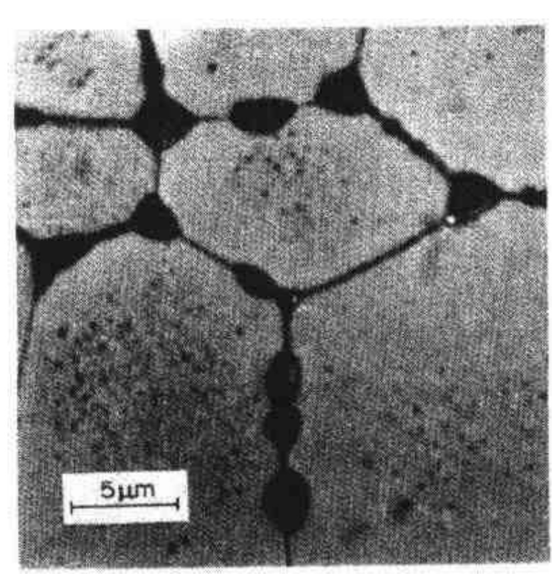
进一步朝向燃料内部运动,裂变气体朝晶粒边界扩散,气泡生长,使之成为燃料肿胀的主要来源;在 1300℃和更高温度下发展成为光学上可见的气泡(见图 3-41)。这些气泡的发展趋向与燃耗有关,气体最终逸到气腔中。Tucker(1980),Matthews 和 Wood(1980)开发了这一过程的模型。Turnbull(1980)论述道:重溶的最重要影响可能是在于它的减缓在晶界建立起气泡的能力:初始形成的气泡可能又返回到那块的晶格中。在功率快速增加

期间，温度升高，这一平衡失调有利于析出。引起气体肿胀增加的结果将附加到已经由于燃料热膨胀增加而产生 PCI 的 LWR 元件上(见 3.6.6.1 节)。

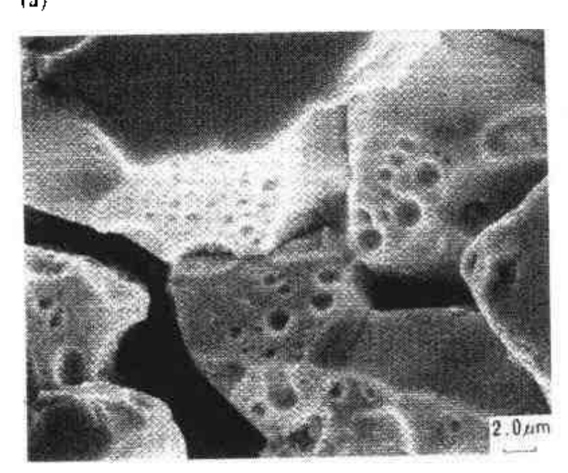
在晶粒生长区域，气体起初从晶粒内部被赶出来，使晶粒边界处形成的气泡分布粗化；后来在高温下由于扩散它们变大。在 FBR 燃料的更高温度下(见图 3-33)或在 LWR 的 UO_2的非常高的线发热率下，形成的柱状晶把燃料中的气驱赶干净了，并在其过程中沿晶粒边界形成径向通道，直接与中心空洞连接起来，造成附加的气体释放。由于燃料中发生的蒸汽转移和压缩应力使这些通道会马上消失。

• p.168 •

图 3-42 表示当局部燃耗超过～60GWd/t(U)时，在 LWR 元件表面所形成的多孔结构。这一 UO_2"边沿"的厚度为 100—200μm，具有仅为 1—2μm 的晶粒尺寸，在新的晶粒边界含有约到 1μm 直径的气泡。自从 1983—1984 年在 LWR 中首次达到这一量级的燃耗以来，进行了更加频繁地观察，在 Strasbourg 会议上，这一结构是广泛讨论的专题(Matzke 和 Schumacher，1991)。对在相当的温度下辐照到高燃耗的 UO_2，Bleiberg 等(1963)和 Lambert(1968)以前也观察到类似的结构(见本卷图 2-16)，他们把这种现象归因于裂变产物布置在亚晶粒边界上。Ray 等(1992)和 Une 等(1992)最近进行的 TEM 工作显示了未辐照的和辐照的 UO_2的位错网络。这些网络的晶胞尺寸相当于"边沿"材料的晶粒尺寸。



(a)



(b)

图 3-41 在晶粒边界上的气泡。(a) 在 AGR 中的 UO_2[引自 Collins 和 Hargreaves(1975)]。(b) 在 FBR 中的 $(U,Pu)O_2$，对常阳反应堆[引自 Ukai 等(1988)]

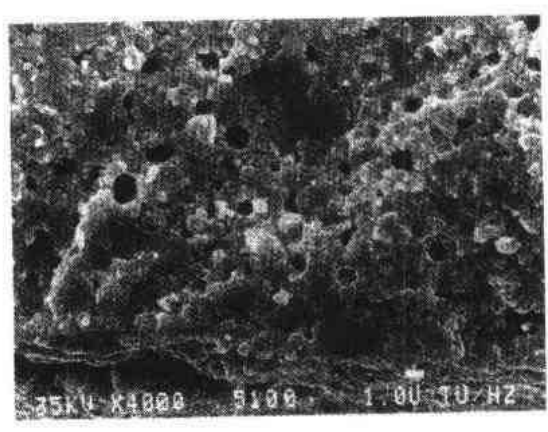


图 3-42 在局部燃耗为 82GWd/t(U)的 LWR 元件表面，多孔的，小晶粒 UO_2的微观结构[引自 Walker 等(1992)]

3.6.5.3 *局部气体保持的测量*

自从 Booth(1957)早期导出扩散释放公式以来,对氧化物中裂变气体行为模型进行了很大改进。像 Minipat 程序(Hargreaves 和 Collins,1976)和 Ogres 程序(Wood 和 Matthews,1980)考虑了重溶和气泡的晶粒-边界耦合,而 Fastgrass-VFP 程序(Rest,1983)能处理稳态和暂态期间大部分已知气体行为现象。本节描述 LWR 和 FBR 燃料的裂变气体含量的测量值,因为这些数据揭示了裂变气体释放的空间分布,所以它被用于校准这些燃料性能程序。

· p. 169 ·

Manzel 等(1984)使用中空的超声钻,去掉 PWR 元件的 0.8mm 的芯部。然后把样品称重,在真空下溶解在硝酸中,用质谱分析 Xe 同位素;用 γ 谱确定溶液中的^{144}Ce,^{106}Ru,^{134}Cs和^{137}Cs。表 3-9 摘要给出了在 21—43kW/m 下运行过的燃耗达到 13—48GWd/t(U)的 6 根元件的结果;一根元件(D12/1)进行过功率剧增。在所有情况下,Xe 和 Cs 的释放只限于燃料中心高温区。对于中心温度低于 1300℃运行到低燃耗的元件,Xe 只从晶粒生长的区域逸出,最大的局部释放为 30%。在平均燃耗为 48GWd/t(U)时(图 3-43),在气泡析出的区域发现附加的 Cs 释放,这简单地归因于高燃耗下的释放增加。在相同的高燃耗下,从燃料表面区域(r/r_0>0.9)也逸出一些 Xe,即前面叙述的"边沿效应"。

表 3-9 在 LWR 元件中用微观取样法测得的 Xe 的径向分布

序号	元件编号	峰值条件			径向位置(r/r_0)		% Xe 释放
		(kW/m)	(℃)	[GWd/t(U)]$_2$	晶粒生长	气泡	
1	D633/1	23.6	1130	13.2	0	无	1.0
2	C12/2	23.6	1215	21.4	0.25	0.41	2.5
3	10919/2	21.3	1250	48.3	0.36	0.55	1.3
4	D634.1	23.1	1470	13.5	0.55	0.59	26.8
5	D12/1	22.7/40[b]	1700	21.8	0.46	0.56	17.5
6[c]	NA[d]	43	1800	41	NA	NA	50

[a] 引自 Manzel 等,1984;

[b] 经历了功率快速增加;

[c] 引自 Kleykamp(1979);

[d] NA:表示无适用的资料。

· p. 170 ·

当中心温度在 1470℃和 1700℃之间运行时,燃料显示出高的 Xe 释放和高的 Cs 释放,是从气泡沉积开始的,在燃料中心分别达到 95%和 85%的最大值。在辐照末期,一直在高温下运行的燃料和只有 2 天在高温下运行的燃料之间,在气体释放方面无明显差别。最后,由 Xe 浓度的测量结果所计算出的气体释放与由冲孔和元件气腔分析得到的值符合得很好。

Matzke 等(1989)使用了电子探针微观分析(EPMA)和 X 射线荧光分析类似地确定

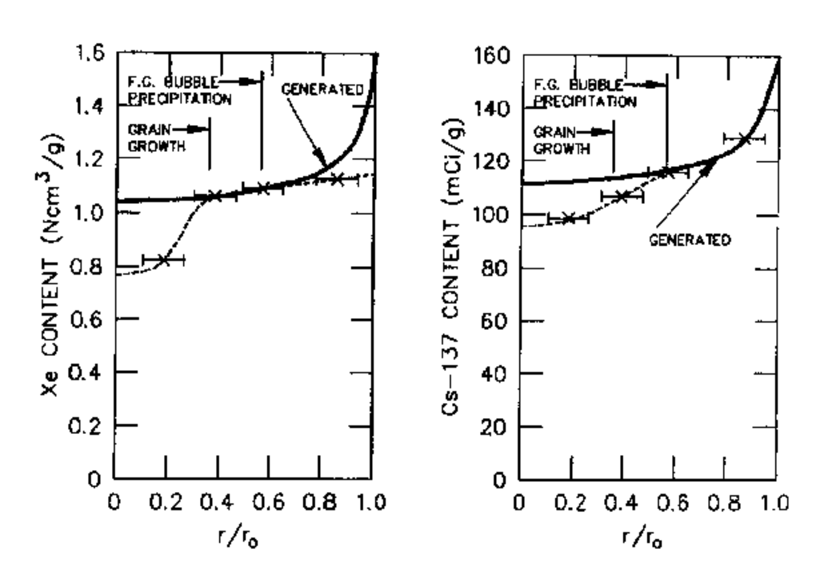


图 3-43 LWR UO_2元件在 21kW/m 和 48GWd/t(U)条件下 Xe 和^{137}Ss 的径向分布[引自 Manzel 等(1984)]

LWR 元件的 Xe 和 Cs 的径向分布,得到了与表 3-9 类似的结果。但是,他们在平均燃耗为 53GWd/t(U)的元件的燃料表面边沿内发生了有趣的行为,如图 3-44 所示。由于吸收的原因,Pu 在表面的生成曲线是很陡的;Cs 也有类似的分布形状,这就意味着 Cs 的表面增加是由局部燃耗引起的,而不是由于偏聚引起的。相反,Xe 的含量在表面下第一个 100μm 内就下降了 3 倍。尽管这一降低的部分原因是 EPMA 只对应基体中所含有的气体(XRF 测量总的气体,但不用于该区),但这意味着细晶粒 UO_2的裂变气体释放量增加。

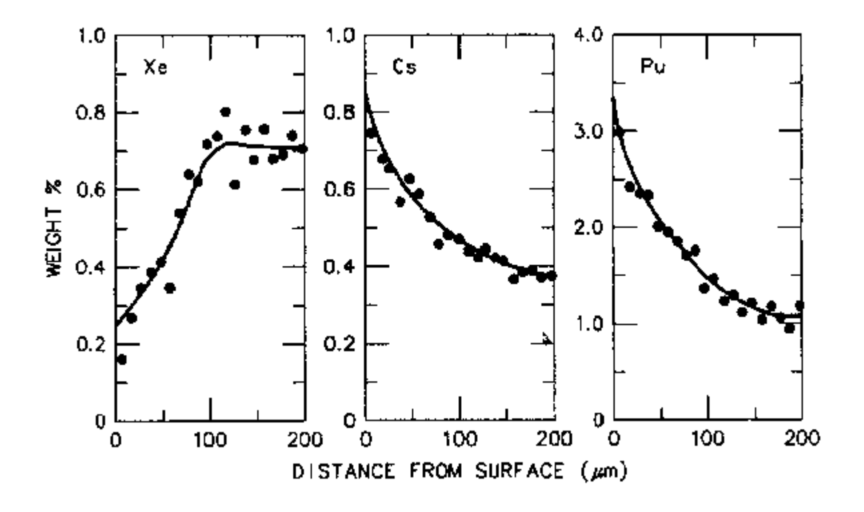


图 3-44 在平均燃耗为 53GWd/t(U)的 LWR 元件的环区,Xe,^{137}Cs 和 Pu 的分布[引自 Matzke 等(1989)]

Ukai 等(1988)也使用了 EPMA 确定 FBR 燃料中 Xe 的径向分布。图 3-45 表示在狂想曲反应堆中以 42kW/m 辐照的(U,Pu)O_2元件的一个截面上(R11)的燃料重结构,EPMA 的结果是针对燃耗为 65－78GWd/t(U)的相同元件的 3 个位置。柱状晶不含有 Xe,如果有 EPMA 是能测量出来的,尽管离子探针微观分析(IMA)发现有气体踪迹。测量表

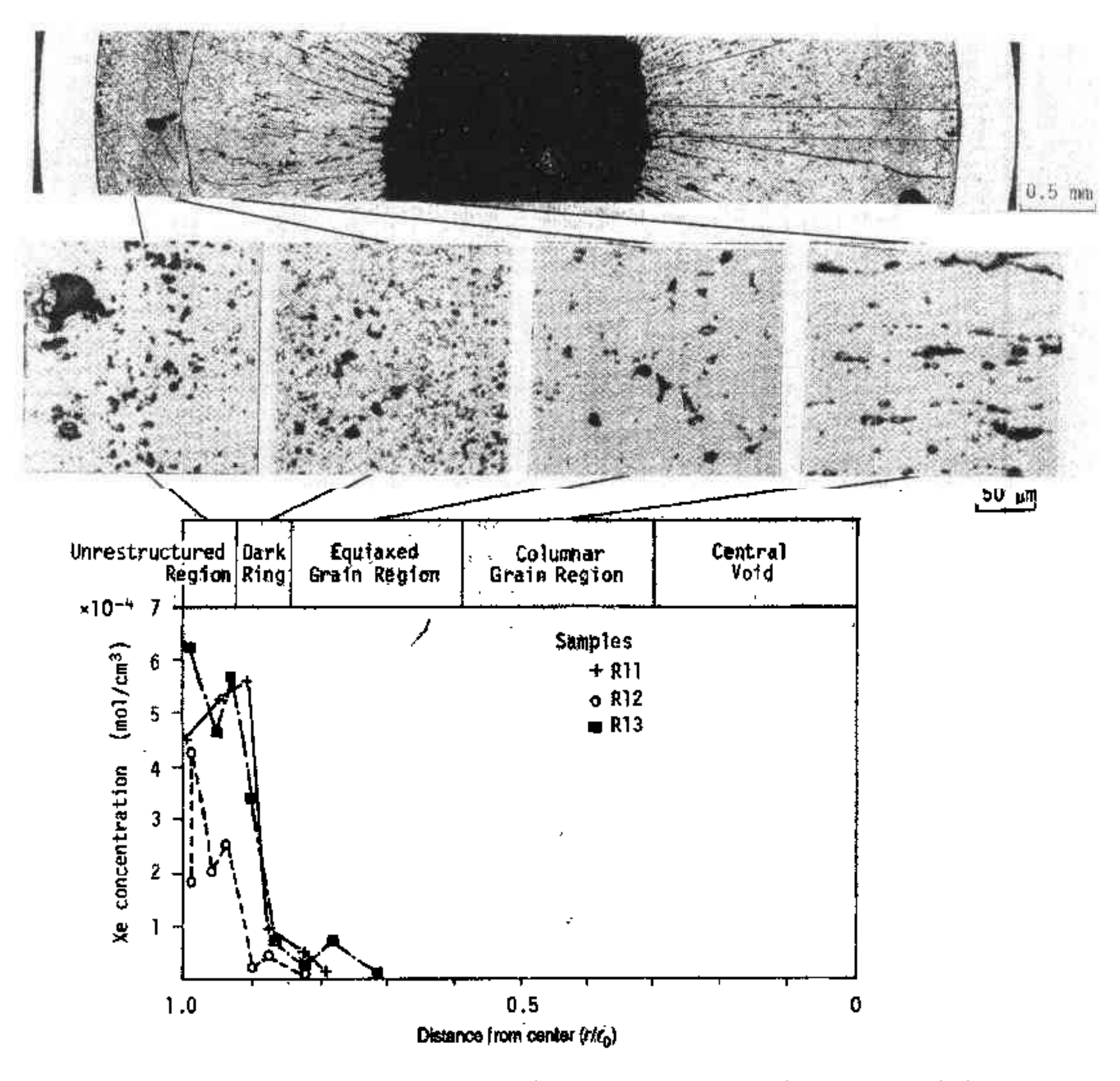


图 3-45　在 42kW/m 和 67GWd/t(U)条件下的(U,Pu)O_2中燃料结构和 Xe 的径向分布
[引自 Ukai 等(1988)]

明:在晶粒生长区随着燃耗的增加气体释放也很快增加,这是由于气泡耦合的缘故,但是在非重结构燃料区,一直到 50—60GWd/t(U)气体释放似乎还没开始。在两个区的气体释放份数分别用 F_g 和 F_u 表示,则它随燃耗 B[以 GWd/t(U)表示]的变化可用下述经验公式表示:

· p.171 ·

$$F_g = 1 - 1.94\left[1 - \exp\left(-\frac{B}{2.5}\right)\right]\left(\frac{2.5}{B}\right) \tag{3-16a}$$

$$F_u = 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{B - 52.9}{10.35}\right)\right]\left(\frac{10.35}{B - 52.9}\right) \tag{3-16b}$$

式(3-16a)和(3-16b)表示成图 3-46 中的虚线和实线。在非重结构区域的气体行为与 LWR 燃料中的边沿效应类似,这可能是由于相同的原因,即在高燃耗下基体的饱和。Ukai 等(1988)计算出 Xe 的饱和浓度大约是 4×10^{-4}mol/cm^3。对于 FBR 的(U,Pu)O_2燃料,没有

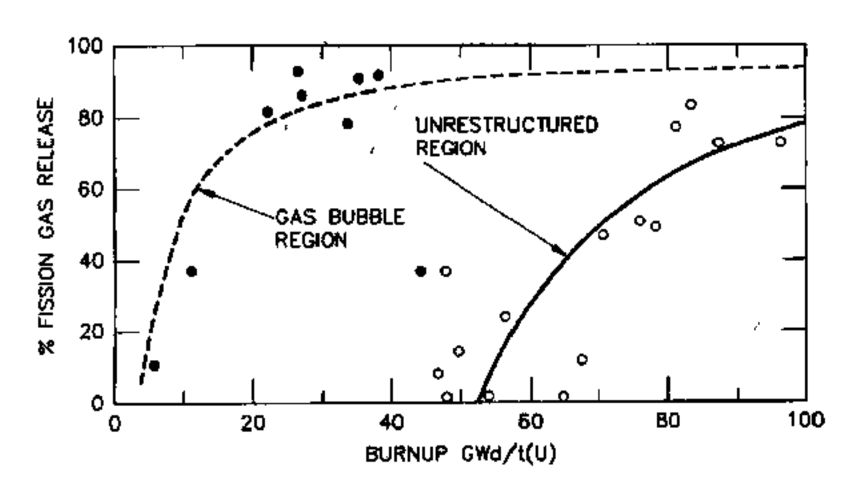


图 3-46　在 FBR(U,Pu)O_2的晶粒生长区和未重结构区，局部气体释放与燃耗的关系[引自 Ukai 等(1988)]

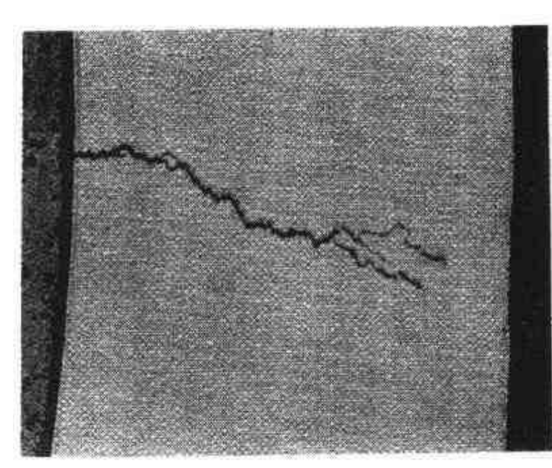


图 3-47　PCI 引起的锆合金的破坏[引自 Davies 等(1982)(1982 年美国核学会取得版权。LaGrange Park,IL.)]

报告像 LWR 燃料中所观察到的晶粒细化的情况，但是在高燃耗下，在燃料-包壳界面处形成的裂变产物相可能把如此的结构弄模糊了。

p. 172 •

3.6.6　燃料-包壳相互作用

包壳把燃料和冷却剂隔开，防止放射性核素释放并沾污主回路。因而，在辐照下的高度完整的材料对反应堆的安全运行是很重要的，在本卷第 6 章和第 7 章作了论述。这一章简要叙述在 LWR 中芯块和包壳的(机械)相互作用(PCI)，以及在 FBR 中燃料和包壳的化学相互作用(FCCI)。这些相关的现象威胁着包壳的完整性，要通过元件设计、运行条件和氧化物燃料特有的裂变产物影响的综合考虑加以解决。

3.6.6.1　芯块-包壳相互作用

首次报告 PCI 引起破损的事例是在 1963 年，发生在 GETR 高功率元件中(Lyons 等，1963)。破损归因于裂变产物的化学侵蚀，碘可能起主要破坏作用，可能的机理是形成应力腐蚀破裂(SCC)。在接着的 5—10 年中，正像 Cox(1990)在他对这种现象的评论中所叙述的那样，对锆合金中 SCC 的研究更加强了，目的在于找到解决 PCI 的办法。在 1968 年，在 Douglas Point 加拿大反应堆的首次在线换料期间所探测到的气体活性明确地标明 LHGR，并证实 LHGR 高于阈值时的任何增加是 PCI 破坏的起始原因(Penn 等，1977)。类似地，后来发现在 BWR 中所发生的破坏元件是位于靠近十字形控制板的第一排或第二排

(见图 3-8)，在正常运行时那里的局部功率增加容易超过阈值(Williamson 和 Proebstle，1975)。在 PWR 中，功率的控制是更平坦的，因而 PCI 引起的破损倾向是低的，但仍然很重要。在英国的蒸汽发生重水堆中(SGHWR)也碰到了这种破损(Bond 等，1977)。

• p. 173 •

很明确，PCI 破损是由燃料和包壳在腐蚀环境下发生机械相互作用(主要由二者热膨胀不匹配)引起的。包壳中的应力受芯块几何、最大 LHGR、LHGR 的局部增加和芯块与包壳之间的摩擦所影响。是否发生破坏取决于在恰当的应力状态下所处的时间以及存在(或缺少)裂变产物。为了保持 PCI 破损最小，从 1973 年开始限制 BWR 的功率调节，电厂的负荷因子要有相应的损失。

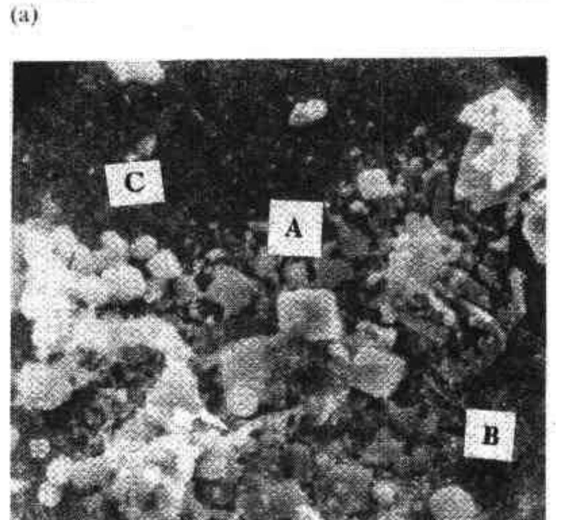


图 3-48　在 LWR 元件的包壳内表面的沉积物。引自 Cubicciotti 等(1977)。(a) 对着燃料裂纹和芯块界面。(b) 显示 CsI(A)，Cs_2Te(B)和 Cs—U 氧化物(C)(1979 年美国核学会取得版权，LaGrange Park IL.)

Cubicciotti 等(1977)表明：裂变产物是 PCI 破坏的必要因素。在以 30kW/m 运行的一根破损 PWR 元件的包壳内表面发现有裂变产物沉积，沉积物正对着燃料表面裂纹和芯块间的界面。扫描电子显微镜检查表明：沉积物含有 CsI，Cs_2Te 和 Cs—U 氧化物。在以 24kW/m 或更低线发热密度运行的一根非破损元件中没发现有如此沉积物，这根元件是在较低中心温度下运行，基本没有重结构(图 3-34)或没有裂变产物和挥发性裂变产物(VFP)I，Cs 和 Te 释放出来。明显地说明：是这些 VFP 引起的 30kW/m 元件包壳的 SCC。

作为一个补救措施，在 3.3.4.1 节中叙述了如何从 1972 年开始在 CANDU 燃料元件的燃料和包壳之间加一石墨层排除 PCI 破损。它的成功是由于(a)对 VFP 形成一个屏障，(b)把摩擦系数从对裸的 Zr-2 为 0.7—0.9 降到对涂石墨的包壳为 0.15—0.3(Wood 等，1980)。破损的减小是很明显的，以至于一般情况下不必采取图 3-12 中所表明的先进芯块设计。

有意地减小直径和 LHGR，降低芯块夹杂物，具有 70 年代开始采用的旨在降低包壳应力的改进几何形状，这些措施大大降低了 PCI 破坏的发生。但是，只是这些措施，还不足以排除对 BWR 功率调节所带来限制。因面，作为 BWR 的主要厂商，通用电气公司寻求保护 Zr-2 的金属障屏层而不是化学屏障层。研究过沉积铜和锆的衬层，最终证明锆衬层在高燃耗下是更稳定的并具有更低的中子吸收(Inoue 等，1985)。图 3-49 表示目前大多数 BWR 元件的锆屏障层；用共挤压工艺和共减薄工艺制造。这样具有保护的 Zr-2 包壳使 GE 燃料的可靠性达到 99.99%，对功率调节不再有限制(Davies 和 Potts，1991)。

• p. 174 •

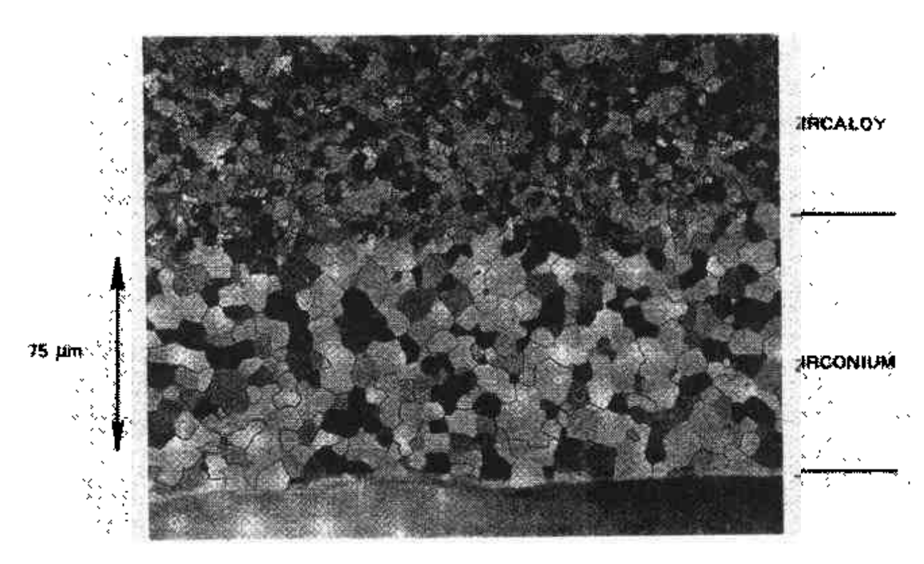


图 3-49 为了 PCI 保护在通用电气 BWR Zr-2 包壳上的衬层[引自 Davies 等(1982);1982 年美国核学会取得版权,LaGrange Park. IL.]

3.6.6.2 燃料-包壳化学相互作用

FBR 元件中燃料-包壳间的化学相互作用(FCCI)是由于苛刻的运行工况和(U,Pu)O_2(3.6.2 节)的普通低密度(85%－90%TD)造成氧和 VFP 向燃料表面迅速迁移引起的。FCCI 主要是指不锈钢的组分,特别是 Cr 在存在 Cs、Mo、Te 和 I 的情况下发生氧化。Götzmann(1979)和 Fee 与 Johnson(1981)开发了 FCCI 模型,模型包括 Cs 作为活泼元素(在包壳内表面形成铬酸铯),并把燃料-包壳间隙的 ΔT 作为主要参数。这些模型按 FCCI 数据能给出定量的趋势,但不能解释所有的观察到的相互作用形式。Götzmann(1990)目前对燃料-包壳界面所存在的复杂化学和似乎支配 FCCI 的因素作了很好的评论。

通用电气公司的 Adamson 和同事认为:FCCI 的机理可能不是简单的氧化。例如,在特定的 Cs : Te 比、应力和温度条件下,可能发生液态金属脆化形式(Adamso 等,1982)。当温度和氧势高时,在燃料-包壳间隙处存在的液体 Cs－Te 也可能溶解包壳成分,并使它们在燃料裂纹和在燃料表面形成分离的金属相(Adamson 和 Aitken,1979),称为包壳成分的化学转移。但是,不管采取什么形式的 FCCI,在设计和模型中使用的应力计算必须有耗蚀的余量。

• p. 175 •

1968 年,Johnson 和 Crouthamel(1970)对在 EBR-Ⅱ 中具有高功率、高 O/M 比的辐照到低燃耗的燃料元件进行了研究,首次观察到化学相互作用。其中氧和 VFP 的迁移明显是最大的,这一现象在 70 年代受到很大注意,被认为是以奥氏体不锈钢作为包壳的 FBR 元件的可能破损机理(见 IAEA,1977)。危害最大的破坏形式是 FCCI 在晶间发生,发现 Cs、I 和 Mo 沿着晶界深入到燃料初始 O/M 比高于 1.98 的包壳中。这是 1968 年所观察到的 FCCI 的形式,并且是所关心的一个明显原因;使用 O/M 比为 1.98 或低于 1.98 的燃料可大大消除这一现象。晶界腐蚀可能是由于邻近它们的区域由于 $Cr_{23}C_6$ 沉淀而使 Cr 贫化的缘故,也就是敏化。

对于更低的 O/M 比燃料和更长的时间会积累过多的氧，产生更均匀的“基体”相互作用。图 3-50 表示这种形式的例子，它可能是由不锈钢的去敏化所引起的(Lambert 和 Strain，1973)。对于中等 O/M 比和高燃耗会发生联合的相互作用形式，即先发生晶间 FCCI，然后发生基体的 FCCI；Neimark 等(1972)给出了早期的例子。

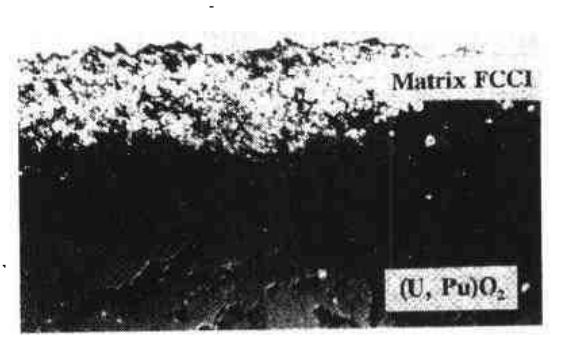


图 3-50　10at.%燃耗的 FBR 元件的燃料-包壳界面，表示基体 FCCI[引自 Lawrence 等(1990)；1990 年美国核学会取得版权，LaGrange Park，IL.]

FCCI 的发生取决于对相互作用可利用的氧和包壳内表面的温度(T_{ic})。当然，可利用的氧与初始燃料 O/M 比和公式(3-17)的燃耗有关。Lawrence(1984)把在 EBR-Ⅱ堆中辐照的元件上所观察到的 FCCI 表示成表 3-10参数的函数。在给定的燃耗下，初始O/M 比越高，发生 FCCI 的温度越低。例如，对于初始 O/M 比为 1.94—1.95，燃耗低于 3at%在 $T_{ic}<700$℃时没有 FCCI 发生；比值为 1.96—1.97 时，$T_{ic}<550$℃时没有 FCCI 发生；比值为 1.98—1.99 时，$T_{ic}<500$℃时没有 FCCI 发生。约低于 500℃时没有 FCCI 发生是由于氧化动力学太慢了。

Lawrence 后来修改了他的意见，包括 FFTF 结果(Lawrence 等，1990)。他发现在 EBR-Ⅱ和 FFTF 堆中的元件的 FCCI 可以拟合成相同的关系式，即相互作用的深度 W(单位 μm)与燃耗 B(at.%)、初始氧对金属比(O/M)以及局部按时间平均的包壳内表面温度 T_{ic}(K)的关系式

$$W = 0.5070 \cdot (O/M - 1.935) \cdot B \cdot (T_{ic} - 705) \tag{3-17}$$

• p.176 •

表 3-10　FCCI 的特性[a] 与 O/M 比、燃耗和包壳内表面温度的关系

初始 O/M 比	燃耗 低 (0—3 at%)	 中 (3—6 at%)	 高 (>6 at%)
高(1.98—1.99)	>675℃ 晶间 <675℃ 基体 <500℃ 无 FCCI	>675℃ 离析的基体[b] <675℃ 基体 <500℃ 无 FCCI	>500℃ 离析的基体 <500℃ 无 FCCI
中(1.96—1.97)	>550℃ 基体 <550℃ 无 FCCI	>550℃ 基体 <550℃ 无 FCCI	>650℃ 组合的 >525℃ 基体 <525℃ 无 FCCI
低(1.94—1.95)	>700℃ 浅的基体 <700℃ 无 FCCI	>625℃ 浅的晶间 <625℃ 无 FCCI	>600℃浅的晶间和基体 <600℃ 无 FCCI

[a] 引自 Lawrence(1985)；

[b] 离析基体同于包壳组分化学迁移。

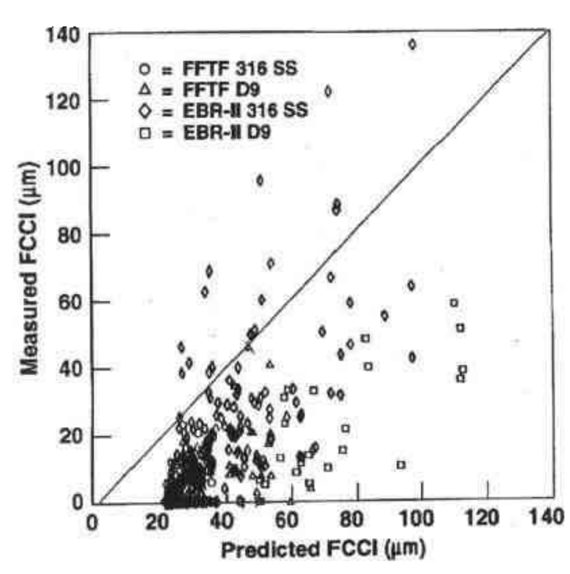


图 3-51 用公式(3-17)所预示的值，比较在EBR-Ⅱ和FFTF堆中辐照的元件上FCCI的最大测量深度[引自 Lawrence 等(1990)；1990 年美国核学会取得版权，LaGrange Park，IL.]

式中 O/M>1.935，$B>0$ 和 $T>705$。关系式的标准偏差是 12.5μm。对于公式(3-17)的EBR-Ⅱ数据包括以 316 为包壳的 104 根元件的 305 组数据和以 D9 为包壳的 10 根元件的 24 组数据，辐照的燃耗约达到 17at.%，辐照温度 T_{ic} 值达到 730℃。FFTF 数据包括从某一混合的总共为 24 根元件中得到的 78 组数据，其辐照燃耗约为 15at.%，辐照温度 T_{ic} 达到 685℃。二个数据库的比较表明(图 3-51)：公式(3-17)稍微过高预示了在 FFTF(大堆芯)元件中的 FCCI。因而，公式(3-17)可用为包壳损耗的保守预示关系式。Kashihara 等从"常阳"燃料元件获得了类似的但为数不多的结果(1990)，表示在图 11-31 中(见本卷第 11 章)。

从 Phenix、PFR、JOYO(常阳)和 FFTF 堆的驱动燃料所获得的运行经验表明：没有几个破损的元件(3.6.7.2 节)发生，只有二个破损是归因于 FCCI，很明显，早期担心的 FCCI 会引起高的破损率是不实际的。尽管驱动燃料运行条件比 1970—1980 年辐照的富集燃料的运行条件更保守，VFP 的径向迁移倾向也小，但是公式(3-14a)表明其中建立的对包壳氧化有用的氧要比在试验燃料中多，公式(3-14b)。节省量可能是由于 VFP 吸收过量的氧在燃料与包壳间隙处形成氧化物从而减缓了在 8at%以上高燃耗时的包壳氧化(Conte 和 Marcon，1977)。尽管早在 70 年代(Neimark 等，1972)就已经观察到了间隙处的 VFP 氧化物，但是还没完全理解它们对减缓 FCCI 的作用。

· p. 177 ·

3.6.7 破损元件的运行

经过 35 年的不断发展，有数千万根元件被辐照，具有 5000 多堆年的运行经验，所以，目前的 CANDU，PWR，BWR 和 FBR 堆的氧化物燃料设计是相当可靠的。但是，很难精确地统计出目前燃料的破损率，因为在没有搞清原因和建立有效的补救措施以前，厂商是不愿讨论这一问题的，这是很容易理解的。例如，当燃料密实引起的破损被搞明白了，就清楚地报告了，并作为一个问题被排除了。相反，由冷却剂中异物(Goncarovs，1991)引起的破损实质上还是推测时，就很难对其讨论，因为还没搞清现在在燃料棒束入口处加的异物捕集器是否能有效地控制这一问题。

不过，像 Davies 和 Potts(1991)目前对反应堆经验的评论中所指出的那样，在 LWR 中总的燃料破损率是 0.02%—0.03%，或每 GW(e)·a 有几根破损。在 FBR 原型堆中的破损率也是令人满意的低(Plitz 等，1992，1993)。显然，当破损发生时，不希望停止一个 1000MW 反应堆以移去破损燃料，这不是目前热中子反应堆和 PFR 堆所遵从的策略。这

一部分简要评述当元件破损时将发生什么情况，以超越包壳破损模式继续运行时有什么影响。

3.6.7.1　*在热中子反应堆元件中的破损*

图 3-47 表示在热中子反应堆元件中所观察到的包壳针孔破损的典型外观，此外观几乎与它们的破损原因无关。尽管初始破损很小，但是加压水可从此破损处进入元件中，在燃料与包壳间隙和燃料裂纹处变成汽与水的混合物(它使热传导变差)，并发生部分分解。在 CANDU 燃料元件情况下，在燃料与包壳界面处的压力会足以胀起薄的(坍塌的)Zr-4 管，与燃料失去紧密接触，因而，由于破损引起的热工性能变差是很重要的。升高燃料温度时，破损处允许放射性裂变气体、VFP 和小量燃料释放到主回路中。因而 1975—1983 年间在 Chalk River 核实验室的 X-2 回路中对其性能进行了广泛研究(Hastings 等，1985；Lewis，1988)。

有限量的现成的氧被锆包壳所吸收，但是，更多的与燃料发生反应生成 U_4O_9或更高的氧化物(U_3O_8)。在芯块径向裂纹的根部最容易发生燃料氧化，因为此处动力学快，但是沿燃料表面晶粒边界处也发生，引起燃料晶粒从整体芯块上分离开(图 3-52)。这样，燃料的化学比随时间慢慢增加，引起芯块逐渐膨胀，并撕裂包壳。Lewis 等(1990)已将这一过程模型化；图 3-53 表示在某一破损元件截面上，按 4 区模型预示的氧的径向分布。在燃料中观察到了模型预示的峰值氧含量区，即 U_3O_8的暗环带，总氧量的增加与燃料重量法测得的平均 O/M 比为 2.28 符合得很好。这样，当燃料被暴露的时候，在芯块表面观察到的分离的晶粒就是冷却剂侵蚀引起燃料损失的来源。侵蚀掉的燃料将沉积在整个主回路中。在堆芯区域，它产生无变化规律的碘和裂变气体活性本底，这是 RBCB 运行对反应堆自身的主要影响(Huttig 等，1990)。

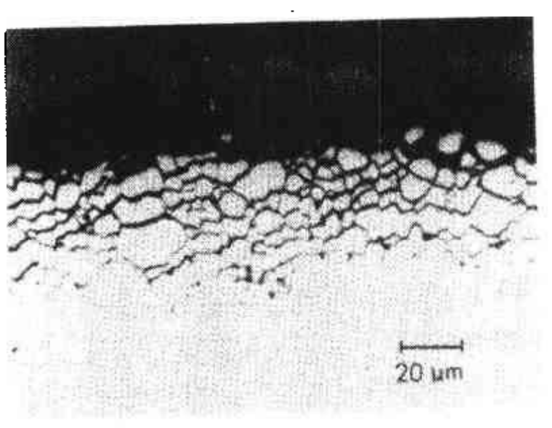


图 3-52　在锆合金包壳缺陷处 UO_2的氧化。氧化沿晶界发生并把晶粒从芯块表面分离开[引自 Lewis(1988)]

· p.178 ·

当这一效应在燃料中较慢地发生时，从进入水中产生出来的氢通过燃料-包壳间隙进行扩散，在锆合金内表面寻找具有弱的氧化层保护膜的地方；在远离初始破损处引起局部氢化(看上去不与破损处相连)。在 70 年代首次观察到由高水分含量芯块引起的称之为“太阳状破裂”的锆合金氢化(图 3-54)破坏(Proebstle 等，1975)。这些位置后来成为远离初始破损的裂纹和锆合金起泡。

这一事件在堆内的进展过程不是很快的，因此，在很多反应堆中都采取继续运行到下一次计划换料的策略。Huttig 于 1975—1978 年进行了 PWR 缺陷试验，周期达 3a，表明：跟踪冷却剂中的碘含量有可能实现破损的在线监督，就像后来由 Lewis 等(1987)所开发的那样；然而，在如此漫长的 RBCB 运行期间的燃料损失可能是很显著的(每根元件约数克)。在 BWR 中，可利用通量倾斜改变它的气体释放来识别某一破损；调整控制棒，压住

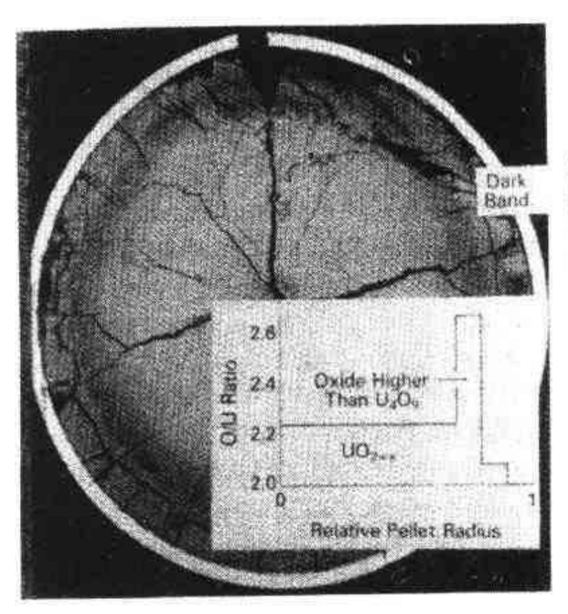


图 3-53　在 FFO-104 缺陷试验中，金相样品与 O/M 比分布预示值的比较；暗色环带是由于生成 U_3O_8[引自 Lewis 等(1990)]

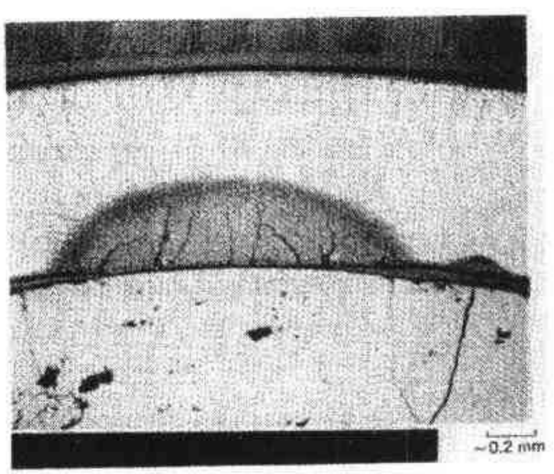


图 3-54　在具有高水分燃料和破损包壳的元件上观察到的"太阳状破裂"形式的锆合金氢化[引自 Proebstle 等(1975)；1975 年由美国核学会取得版权，LaGrange Park，IL.]

局部的裂变率，可减小 LHGR 和破损的进一步恶化。含有破损元件的组件可用"啜漏"试验确认，通过审查封装该组件的容器中的水的裂变产物活性来实现。然而，更经常的是把燃料组件放在贮存池中，使用超声探针识别实际破损燃料元件，即把探针插入元件通道：在某一破损元件的燃料-包壳间隙处的水给出与没破损元件不同的超声特性(Walton 等，1985)。之后，如果有必要的话更换破损元件。

• p. 179 •

概括说来，现在已经搞清了热中子反应堆元件的破损原因(PCI，密实，含水燃料……)，并通过设计和制造质量控制使其大大减缓。偶尔发生的破损，恶化不快，通常做法是继续运行到计划停堆时。

3.6.7.2　*在快增殖反应堆元件中的破损*

由于 FBR 元件裂变气体释放率高，所以运行时元件的内压(10at.%燃耗时约为 7MPa)远高于钠冷却剂压力(0.3MPa)。这样，在主回路钠进入并与燃料表面接触之前，破损元件先降压。然后，钠与 $MO_{2-\xi}$反应生成铀钚化钠，按照下列关系式：

$$MO_{2-\xi}[s] + 3\frac{\chi-\xi}{2+\chi}\cdot Na[l] \rightleftharpoons \frac{\chi-\xi}{2-\chi}\cdot Na_3MO_4[s] + \frac{2-\xi}{2+\chi}\cdot MO_{2-\chi}[s] \qquad (4)$$

式中，[s]和[l]分别表示固体和液体，$M=U_{1-y}Pu_y$，$2-\xi$ 是燃料破损前的 O/M 比，$2-\chi$ 是在 600—700℃表面温度下与钠平衡时燃料的 O/M 比。尽管主回路钠中含有一些氧，在大的 FBR 中维持在 1—2ppm，但是，用于形成燃料-钠反应产物(FSRP)的氧源主要是燃料，χ 约为 0.04(Adamson，1976)。在 FBR 氧化物中 O_2的径向再分布(图 3-35)和随燃耗增加所建立的氧[公式(3-14)]保证了在燃料表面 $\chi>\xi$。

最终在燃料-包壳界面处形成的 0.1—0.3mm 厚的 FSRP 层(图 3-55)对破损元件行为有三个影响:(a)它的低的热导率(约为燃料的 25%,见 Hofman 等,1986)增加了燃料温度;(b)伴随着化学比的降低,减小了热导率,因而增加了保留燃料的热膨胀,进一步提高了它的温度和应力;(c)FSRP 的密度(约为 5.5g/cm³)是它所代替燃料的 50%:如果燃料-包壳间隙不足以容纳这一肿胀,那么包壳应力将增加并扩大初始破损。根据这一考虑,人们可以推断:在 FBR 中 RBCB 运行能引起元件肿胀和撕裂;如果肿胀足够大,会引起一个元件接一个元件的破坏蔓延;并且明显有损失燃料的可能性。这些是 70 年代(Plitz,1978)所关心的问题;它们导致一些试验室的试验和基本现象的模型化(Adamson, 1976;Caputi 等,1979)以及在美国 EBR-Ⅱ 堆上(Mahagin 和 Lambert,1981)和法国 Siloe 堆上(Plitz 等,1986)进行 RBCB 试验。

· p.180 ·

各方面的工作结果表明:燃料与钠的反应(幸好)受到反应产物和温度的限制。一旦表面发生反应,主回路钠必须通过 FSRP 层扩散碰到氧才能继续反应;这样,过程开始时很快,之后就慢下来,因为钠和氧相遇要花更长的时间。从被照射燃料材料中发出的缓发中子(DN)信号的水平指出了堆内这一准平衡状态(Lambert 等,1990)。当这一平衡已被建立的期间,不推荐功率调节或停堆和再启动(Strain 等,1991);否则,它们会使保护性的 FSRP 裂开,使新鲜的钠(也就是更多的反应产物)进入该破损处,使低 O/M 比燃料、FSRP 和包壳之间在已经存在高度机械相互作用的基础上又增加。在这些条件下,初始破损会扩大。

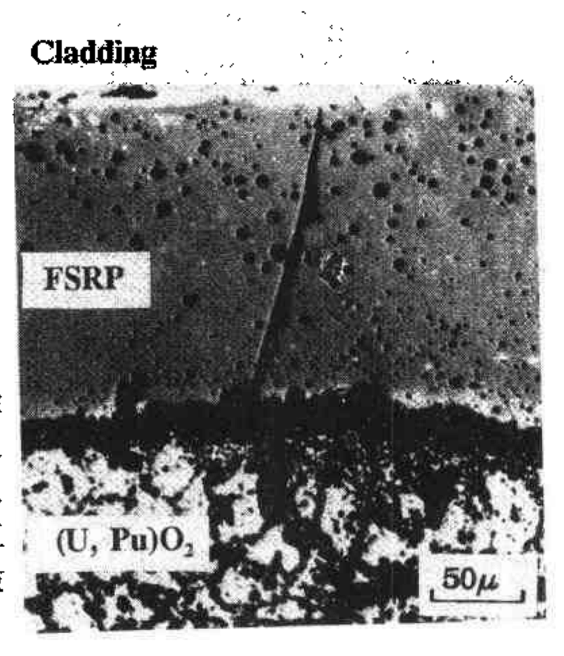


图 3-55 经 150d RBCB 运行后,在 9 at.%燃耗的 FBR 元件中燃料与包壳界面处燃料与钠的反应产物[引自 Bottcher 等(1989);1988 年由美国核学会取得版权,LaGrange Park,IL.]

至于温度限制,Strain 等在一次 RBCB 试验中不小心运行在非常高的温度下,发现高于钠的沸点(≤950℃)时不与燃料反应。这样,在正常运行期间,FSRP 沿燃料中的裂纹和晶粒边界先形成,此处的温度刚低于沸点,式(4)动力学最快;在燃料表面处的自由钠实际上改善热传导,因而 FSRP 看来要在比 950℃高很多时才形成。当更多的反应发生时,热传导变差,FSRP 显示出分解,原地留下燃料成分,钠蒸汽更远一点冷凝与更冷的燃料发生反应;在燃料表面生成致密的连接层。图 3-56 表示以 42kW/m 辐照了 6d 和 65d 的两根气腔带缺陷相似结构的元件,它们的 FSRP 改变位置的外观。图 3-57 表明无缺陷的相似元件经辐照后的燃料重结构,因而认为生成 FSRP 对热工的影响没有上述(a)和(b)因素那么大。示于图 3-57 中的缺陷元件结构表明低 O/M 比燃料的不同开裂形式。

· p.181 ·

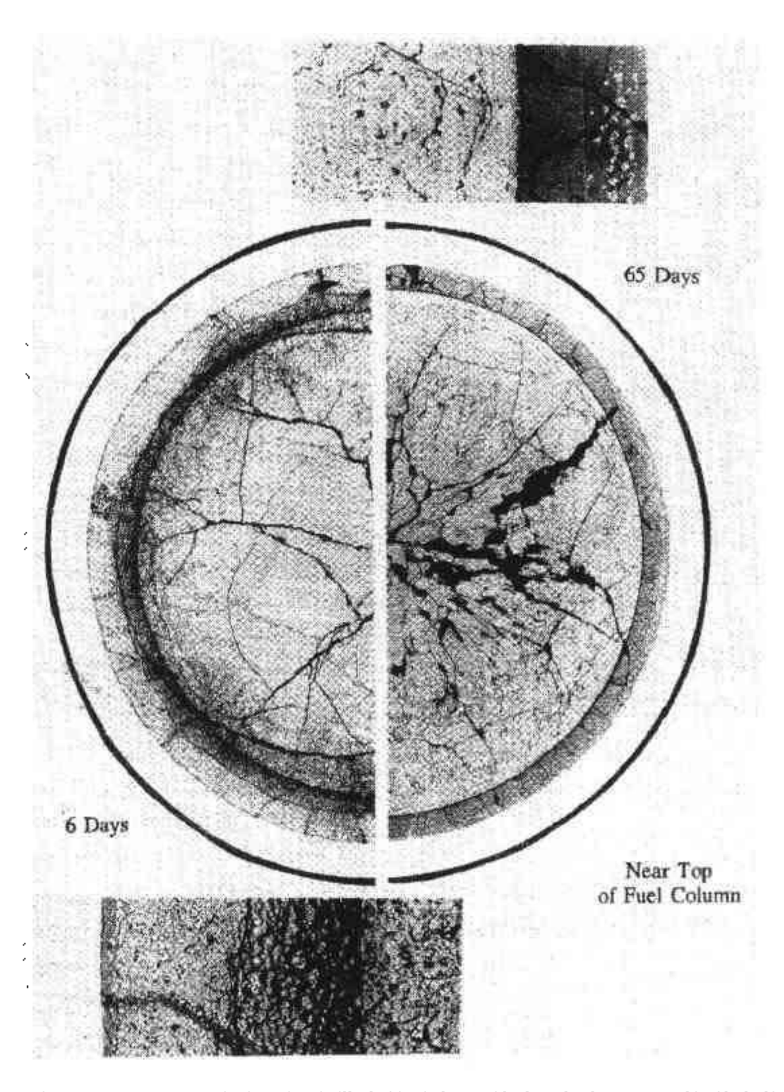


图 3-56　在以 42kW/m 运行的，气腔带有缺陷的元件中，生成 FSRP 的影响的变化。
左：由间隙中的钠引起初期热传导性能改善。右：后来由于 O/M 比降低引起重结构，并
且 FSRP 层位于表面[引自 Strain 等(1992,1993)]

辐照对 RBCB 行为的影响有缓和现象：当高燃耗下发生破损时，在燃料与包壳界面处，热力学有利于钠去置换化合物中的 Cs(Cs_2MoO_3或 Cs_3MO_4)，而不与燃料本身发生反应。因而净的体积增加大大减小。尽管这一效应减弱了机械相互作用(特别是当包壳肿胀也提供容纳反应的空间时)，但是，伴随 RBCB 运行，Cs 毕竟也是沾污的源。然而，利用易处理的石墨捕集器吸收方法，可以满意地控制主回路钠的$^{134}Cs/^{137}Cs$ 的活性(Olson 和 Ruther，1979)。

在 EBR-Ⅱ中进行了试验，在反应堆正常稳态运行时，直接测量 RBCB 的沾污，表明当 FSRP 包复着破损处时只有少量燃料损失(<10mg)，简言之，FSRP 对冷却剂来说是一个惰性的结疤。只有当二次破损打开的裂纹通过中心空洞或根本就没生成 FSRP 时，才有显著的燃料损失(200－2000mg)。在这些情况下，燃料损失的机理是蒸汽传输燃料，直接从中心空洞外传到流动钠中，也就是以喷发的形式。在 EBR-Ⅱ堆中，这种燃料损失的唯一明显影响是低的不稳定本底慢慢地增加。在 Siloe 反应堆上的更加苛刻的回路试验证

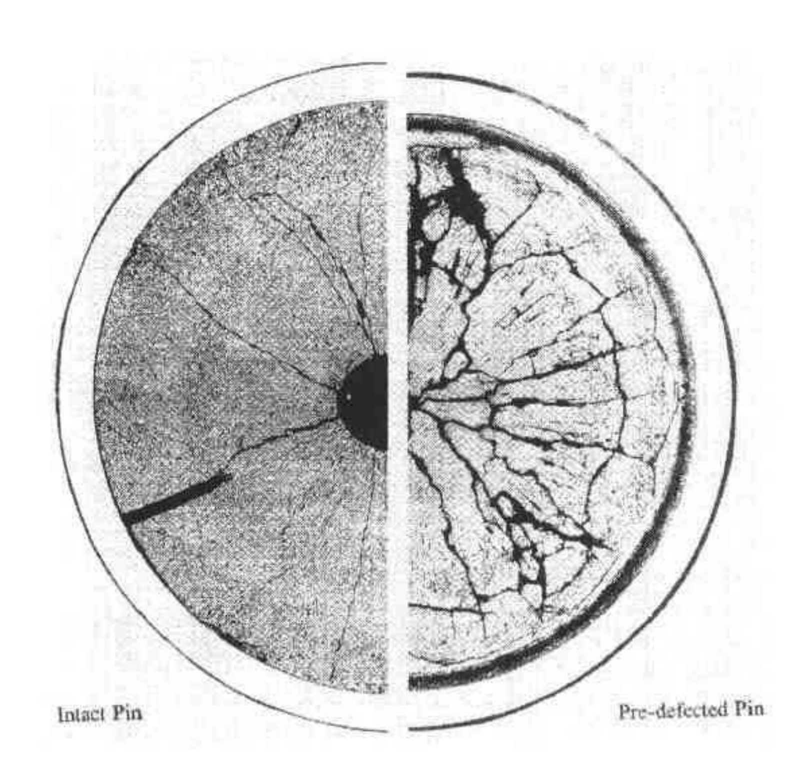


图 3-57 以 42kW/m 运行的 FBR 元件的重结构比较和燃料的开裂。
左：无破损元件。右：气腔有缺陷的元件[引自 Strain 等(1992,1993)]

明：功率改变对破损稳定性和燃料损失具有有害影响(Jacobi 和 Schmitz,1979)，在 Siloe 堆上以后进行的工作结果趋于和 EBR-Ⅱ开始试验结果一致(Plitz 等,1986)。

表 3-11 在欧洲反应堆中 FBR 元件破损分类[a]

反应堆	Phenix	PFR	KNK-Ⅱ	%,占被统计破损量
基本数据				
燃料裸露	15	18	8	
最大时间	51h	66d	25d	
气体泄漏	14	4	1	
最大时间	52d	51d	180d	
A 类				
制造缺陷	6	4	2	20%
B 类				
机械相互作用	7	—	6	22%
(即棒/格架/导管)				
C 类				
燃料-包壳机械相互作用 (FCMI)	2	1	—	5%
D 类				
燃料-包壳化学相互作用 (FCCI)	—	2	—	3%
上述类别以外的	14	15	1	50%
总数	29	22	9	100%

[a] 引自 Plitz 等(1992,1993)。

从 RBCB 试验计划所得到的这些鼓舞人的结果正在被目前更近代的 FBR 原型堆上的破损运行经验所超越。Plitz 等(1992,1993)描述了这一经验并列于表 3-11 中。后来,Phenix,PFR 和 KNK-Ⅱ在近 20 年的运行中只碰到了 60 个自然破损,有 19 个只漏气,有 41 个最终暴露出燃料并给出了缓发中子(DN)信号。由这一经验得出:每一堆年平均约有一个破损,这是一个保守的高数值,因为很多破损是在先进的(不是驱动燃料)元件中。在 JOYO 和 FFTF 的统计结果就更好了:二个电厂在 10 年运行中没有驱动燃料破损。从表 3-11 所列 EC 的数据库说明另一鼓舞人的事实是:RBCB 运行到 180d 有气体泄漏,66d 有 DN 发射体产生,没有报告反应堆运行有困难。类似地,从 1980 至 1990 年间,美国和日本共同在 EBR-Ⅱ堆上实施苛刻的 RBCB 试验计划过程中没有遇到困难(Lambert 等,1990)。两个经验充分表明商用 FBR 堆的运行是安全的。

3.7 参考文献

Adamson, M. G. (1976), *General Electric Report GEAP-14093*.

Adamson, M. G., Aitken, E. A. (1979), *Proc. ANS Conf., Fast Breeder Reactor Fuel Performance*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 536–550.

Adamson, M. G., Aitken, E. A., Vaidyanathan, S. (1982), *Nature 295*, 49–51.

Ainscough, J. B. (1972), Springfields Nuclear Power Development Laboratories, unpublished.

Ainscough, J. B. (1982), *Proc. ANS Conf., LWR Extended Burnup – Fuel Performance and Utilization, DOE/NE/34087-T1*, Vol. 2. Lynchburg, VA: ANS, pp. 5-33 to 5-50.

Aitken, E. A. (Ed.) (1979), *Proc. ANS Conf., Fast Breeder Reactor Fuel Performance*. La Grange Park, IL: ANS.

Allardice, R. H., Harris, D. W., Mills, A. L. (1983), *Nuclear Power Technology*, Vol. 2: *Fuel Cycle*. Oxford: Clarendon Press, pp. 209–281.

Anderson, D. L., Frick, D. C., Hoitink, N. C. (1983), *Report HEDL-SA-2900-FP, CONF-831047-116*. Richland, WA: Hanford Engineering Development Laboratory.

ANL, Argonne National Laboratory (1967), *Reactor Development Program Progress Report, ANL-7382*, 76–77.

ANS, American Nuclear Society (1984), *Proc. Int. Meeting, Fuel Reprocessing and Waste Management*. La Grange Park, IL: ANS.

ANS, American Nuclear Society (1991), *Proc. ANS/ENS Int. Conf., Fuel for the 90's*. Avignon: ANS/ENS.

Anselin, F., Allain, C., Mercier, C., Clottes, G. (1975), *Trans. ANS 20*, 318–320.

Asamoto, R. R., Anselin, F. L., Conti, A. E. (1969), *J. Nucl. Mater. 29*, 67–81.

Assman, H., Bairiot, H. (1983), *Technical Report Series No. 221*, Vienna: IAEA, pp. 149–180.

Assman, H., Becker, M. (1979), *Trans. ANS 31*, 147–148.

Assman, H., Manzel, J. (1977), *J. Nucl. Mater. 68*, 360–364.

Assman, H., Peehs, M., Roepenack, H. (1988), *J. Nucl. Mater. 153*, 115–125.

Bailly, H. (1981), *Proc. Int. Symp., Fast Reactor Fuel Cycles*. London: Inst. Chem. Eng.

Bairiot, H. (1984), *Nucl. Eng. Int.* 29, 27–33.

Bairiot, H., Vandenberg, C. (1989), *IAEA Technical Report Series No. 305*. Vienna: IAEA, pp. 65–95.

Bairiot, H., Haas, D., Lippens, M., Marin, J. F., Lebastard, G., Motte, F. (1987), *Proc. Int. Symp., Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization*. Vienna: IAEA, pp. 363–383.

Baker, C. (1977), *J. Nucl. Mater. 66*, 283–291.

Bataller, S., Ganivet, M., Guillet, H., Masselot, Y., Robillard, A., Stosskopf, F. (1968), *Nuclear Metallurgy*, Vol. 13: *Plutonium Fuels Technology*. New York: AIME, pp. 231–248.

Beauvy, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 232–238.

Belle, J. (1958), *Proc. 2nd. IAEA Conf., Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, P/2404, 6*. Vienna: IAEA, pp. 569–589.

Belle, J. (1961), *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.

Bishop, J. F. W., Holmes, J. A. G. (1975), *Trans. ANS 20*, 311–312.

Bishop, J. F. W., Boorman, C., Jackson, G. O., Linning, D. L., Parkinson, M., Williams, A. E. (1967), *Fast Breeder Reactors*. London: Pergamon Press, pp. 575–595.

Bleiberg, M. L., Berman, R. M., Lustman, B. (1963), *Proc. IAEA Conf., Radiation Damage in Reactor Materials*. Vienna: IAEA, pp. 319–428.

Bober, M., Sari, C., Schumacher, G. (1971), *J. Nucl. Mater. 39*, 265–284.

Boltax, A., Neimark, L. A., Tsai, H., Katsuragawa, M., Shikakura, S. (1991), *Proc. Int. Conf., Fast Reactors and Related Fuel Cycles*, Vol. I. Tokyo: JAES, 6.6-1 to 6.6-11.

Bond, G. G., Cordall, D., Cornell, R. M., Fox, W. N., Garlick, A., Howe, D. A. (1977), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report TRG Report 2888 (W)*.

Bonilla, C. F. (Ed.) (1980), *Nucl. Eng. Des. 56*, 1–296.

Booth, A. H. (1957), *Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-700*.

Bottcher, J. H., Lambert, J. D. B., Strain, R. V., Ukai, S., Shibahara, I. (1988), *Trans. ANS 57*, 86–88.

Bowie, S. H. U. (1983), *Nuclear Power Technology*, Vol. 2: *Fuel Cycle*. Oxford: Clarendon Press, pp. 56–75.

Bradbury, B. T., Demant, J. T., Martin, P. M., Poole, D. M. (1965), *J. Nucl. Mater. 17*, 225–236.

Brandt, R., Haufler, G., Neuer, G. (1976), *Thermal Conductivity and Emittance of Solid UO_2*. West Lafayette, IN: CINDAS Purdue University.

Brucklacker, D., Dienst, W. (1970), *J. Nucl. Mater. 36*, 244–247.

Bruet, M. (1986), *Trans. ENS/ANS 4*, 269.

Buckman, F. W., Crouthamel, C. E., Freshley, M. D., Barner, J. O. (1982), *Proc. ANS Conf., LWR Extended Burnup – Fuel Performance and Utilization. DOE/NE/34087-T1*, Vol. 2. Lynchburg, VA: ANS, pp. 5-83 to 5-101.

Burke, J. E. (1969), *J. Nucl. Mater. 30*, 3–15.

Burke, J. E. (1986), *Ceramics and Civilization*, Vol. III, *High Technology Ceramics, Past, Present and Future*, Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 239–258.

Burroughs, P. R. (1986), *Proc. ANS Conf., Advances in Fuel Management*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 3–23.

Burton, A., Reynolds, G. L. (1975), *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements*. London: The Metals Society, pp. 87–98.

Canon, R. F., Roberts, J. T. A., Beals, R. J. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54, 2,* 105–112.

Caputi, R. W., Adamson, M. G., Evans, S. K. (1979), *Proc. Int. Conf., Fast Breeder Reactor Fuel Performance.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 214–232.

Carlson, M. C. J. (1974), *Nucl. Technol. 22,* 335–359.

Cawthorne, C., Fulton, J. E. (1967), *Nature 216,* 515–517.

Chang, Y. I., Till, C. E. (1990), *Proc. ANS Conf., A Decade of LMR Progress and Promise.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 129–137.

Chasonov, M. G., Leibowitz, L., Gabelnick, J. (1973), *J. Nucl. Mater. 49,* 129–135.

Christensen, J. A. (1963), *J. Am. Ceram. Soc. 46,* 607–608.

Clough, D. J. (1970), *Proc. ANS/ENS Mtg., Fast Reactor Fuel and Fuel Elements.* Karlsruhe, F.R.G.: KFK, pp. 321–341.

Clough, D. J. (1972), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE-M2539.*

Coble, R. L. (1963), *J. Appl. Phys. 34,* 1679–1682.

Cogliati, G., Shileo, G. (1968), *Nuclear Metallurgy,* Vol. 13, *Plutonium Fuels Technology.* New York: AIME, pp. 211–230.

Contamin, P., Bacmann, J. J., Marin, J. F. (1972), *J. Nucl. Mater. 42,* 54–64.

Conte, M., Marcon, J. P. (1977), paper to: *IAEA/IWGFR-16, Fuel and Cladding Interaction,* Tokyo.

Conte, M., Gatesoupe, J. P., Trotabas, M., Boivineau, J. C., Cosoli, G. (1979), *Proc. ANS Int. Conf., Fast Breeder Reactor Fuel Performance,* La Grange Park, IL: ANS, pp. 301–319.

Cordfunke, E. H. P., Konings, R. J. M. (Eds.) (1990), *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products.* Amsterdam: North-Holland.

Cox, B. (1990), *J. Nucl. Mater. 172,* 249–292.

Cubicciotti, D., Sanecki, J. (1978), *J. Nucl. Mater. 78,* 96–111.

Cubicciotti, D., Sanecki, J., Strain, R. V., Greenberg, S., Neimark, L. A., Johnson, C. E. (1977), *Proc. ANS Conf., Water Reactor Fuel Performance.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 282–294.

Cunningham, S. E., Radford, K. C., Keller, H. W. (1985), *Proc. ANS Conf., Light Water Reactor Fuel Performance.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 5-1 to 5-12.

Davies, J. H., Ewart, F. T. (1971), *J. Nucl. Mater. 41,* 143–155.

Davies, J. H., Potts, G. A. (1991), *Nucl. Eng. Int. 36, 445,* 26–30.

Davies, J. H., Rosenbaum, H. S., Armijo, J. S., Rosicky, E., Esch, E. L., Wisner, S. B. (1982), *Proc. ANS Conf., LWR Extended Burnup–Fuel Performance and Utilization,* DOE/NE 34087-T1, Vol. 2. Lynchburg, VA: ANS, pp. 5-51 to 5-67.

de Halas, D. R. (1963), *Nucleonics 21 10,* 92–94.

Dörr, W. (1986a), *Trans. ANS/ENS Annual Meeting, Geneva, 4,* 233.

Dörr, W. (1986b), *J. Nucl. Mater. 140,* 1–6.

Duncan, R. N., Cantley, D. A., Perry, K. J., Nelson, R. C. (1971), *Fast Reactor Fuel Element Technology.* Hinsdale, IL: ANS, pp. 291 308.

Dworkin, A. S., Bredig, M. A. (1968), *J. Phys. Chem. 72,* 1277–1281.

Edwards, R. K., Martin, A. E (1966), *J. Phys. Chem. 69,* 1788.

Eichenberg, J. D., Frank, P. W., Kisiel, T. J., Lustman, B., Vogel, K. H. (1958), *Proc. AEC/CEA Conf., Fuel Elements Conference.* Paris: CEA, pp. 616–716.

Eldred, V. W., Harris, J. E., Heal, T. J., Hines, G. F., Stuttard, A. (1973), *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements.* London: The Metals Society, pp. 341–351.

Eucken, A. (1932). *Forsch. Gebiete Ingenieurw., B3 Forschungsheft No. 353.*

Evans, S. K., Aitken, E. A. (1974), *Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels.* Vienna: IAEA, pp. 83–86.

Evans, A. G., Davidge, R. W. (1969), *J. Nucl. Mater. 33,* 249–260.

Evans, S. K., Aitken, E. A., Craig, C. N. (1969), *J. Nucl. Mater. 30,* 57–61.

Fee, D. C., Johnson, C. E. (1981), *J. Nucl. Mater. 99,* 107–116.

Fink, J. K. (1982), *Int. J. Thermophys. 3, 2,* 165–200.

Fink, J. K., Chasanov, M. G., Leibowitz, L. (1981), *J. Nucl. Mater. 102,* 17–25.

Francillon, C. (1986), *Trans. ANS/ENS 4,* 82.

Franklin, D. G., Roberts, J. T. A., Li, C. Y. (1984), *J. Nucl. Mater. 125,* 96–103.

Freshley, M. D., Britte, D. W., Daniel, J. L., Hart, P. E. (1976), *J. Nucl. Mater. 62,* 138–166.

Freeman, R. S., Matzie, R. A., Rowan, G. A. (1985), *Trans. ANS 50,* 103–104.

Fukushima, S., Ochmichi, T., Maeda, A., Watanabe, H. (1982), *J. Nucl. Mater. 105,* 201–210.

Fukushima, S., Ochmichi, T., Maeda, A., Handa, M. (1983), *J. Nucl. Mater. 114,* 312–325.

Gertz, G. P. (1989), *Trans. ANS 60,* 112.

Gibson, I. H., Sherwin, J. (1991), *Encyclopedia of Materials Science and Engineering,* Vol. 2: Cahn, R. W. (Ed.). London: Pergamon Press, pp. 1102–1109.

Gittus, J. H. (1972), *Nucl. Eng. Design 18,* 69–82.

Gittus, J. H. (1973), *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements.* London: The Metals Society, pp. 369–373.

Gittus, J. H. (Ed.) (1983), *Water Reactor Fuel Element Performance Computer Modelling.* London, New York: Applied Science Publishers.

Gittus, J. H., Matthews, J. R., Potter, P. E. (1989), *J. Nucl. Mater. 166,* 132–159.

Goldsmith, L. A., Douglas, J. A. M. (1973), *J. Nucl. Mater. 47,* 31–42.

Goncarovs, G. (1991), *Proc. ANS/ENS Int. Conf., Fuel for the 90's,* Vol. I. Avignon: ANS/ENS, pp. 378–386.

Götzmann, O. (1979), *J. Nucl. Mater. 84,* 39–54.

Götzmann, O. (1990), *Proc. BNES Conf., Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior.* London: BNES, pp. 1–8.

Green, D. W., Leibowitz, L. (1981), *Argonne National Laboratory Report ANL-CEN-RSD-81-1.*

Halsal, M. J. (1982), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report AAEW-R 1498.*

Harding, J. H., Martin, D. G., Potter, P. E. (1989), *Thermophysical and Thermochemical Properties of Fast Reactor Materials, Commission of European Communities Report EUR-12402-EN.*

Hardy, C. J. (1978), *Radiochim. Acta 25,* 121–134.

Hargreaves, R., Collins, D. A. (1976), *J. Br. Nucl. Energy Soc. 15,* 311–318.

Harper, J., Dorn, J. E. (1957), *Acta Metall. 5,* 654–665.

Hastings, I. J. (Ed.) (1986), *Advances in Ceramics,* Vol. 17, *Fission-Product Behavior in Ceramic Oxide Fuel.* Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 157–293.

Hastings, I. J., MacDonald, R. D. (1984), *J. Nucl. Mater. 126,* 177–180.

Hastings, I. J., Hunt, C. E. L., Lipsett, J. J. (1985), *J. Nucl. Mater. 130,* 407–417.

Heal, T. J., Littlechild, J. E. (1978), *Trans. ANS 28,* 326–328.

Hedge, J. C., Fieldhouse, I. B. (1954), *Armour Research Foundation Report,* AECU-3381.

Henckes, J., Ernotte, Maurice (1989), *Nucl. Eng. Int. 34, 422,* 26–28.

Hines, G. F., Cordall, D. A., Skinner, J., King, A. D., Hale, C. E. (1985), *Proc. BNES Conf., Nuclear Fuel Performance.* London: BNES, pp. 105–112.

Hofman, G. L., Bottcher, J. A., Buzzell, J. A., Schwartzenberger, G. M. (1986), *J. Nucl. Mater. 139,* 151–155.

Hofmann, P., Kerwin-Peck, D. (1984), *J. Nucl. Mater. 124,* 80–105.

Holder, J. V. (1978), *Radiochim. Acta 25, 3/4,* 171–180.

Holmes, J. J. (1969), *Trans. ANS 12,* 117–118.

Holzer, R. W., Stehle, H. (1985), *Proc. BNES Conf., Nuclear Fuel Performance,* Vol. 1. London: BNES, pp. 121–132.

Holzer, R. W., Lill, G. W., Kilian, P., Suchy, P. (1986), *Proc. IAEA Symp., Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization.* Vienna: IAEA, pp. 43–56.

Huttig, W., Zänker, H., Forberg, M. (1990), *J. Nucl. Mater. 175,* 147–157.

Hyland, G. J. (1983), *J. Nucl. Mater. 113,* 125–132.

Hyland, G. J., Ralph, J. (1982), *SRD Report R234.*

IAEA, International Atomic Energy Agency (1965), *Thermodynamics and Transport Properties of UO_2, Tech. Report Series No. 39.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1976), *Proc. Sem., Nuclear Fuel Quality Assurance.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1977), *Proc. Int. Working Group on Fast Reactors Conf., Fuel and Cladding Interaction, IAEA/IWGFR-16.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1979), *Proc. Symp., Fabrication of Water Reactor Fuel Elements.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1980), *Reprocessing, Plutonium Handling, Recycle, Report of INFCE WG4.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1983 a), *Utilization of Particle Fuels in Different Reactor Concepts: Survey of World Experience, IAEA-TECDOC-286.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1983 b), *Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel, Technical Reports Series No. 221.* Vienna: IAEA.

IAEA, International Atomic Energy Agency (1989), *Nuclear Power and Fuel Cycle: Status and Trends, Part C of Yearbook.* Vienna: IAEA.

Inoue, K., Oi, N., Maki, H., Kawada, T. (1985), *Proc. ANS Conf., Light Water Reactor Fuel Performance,* Vol. 1. La Grange Park, IL: ANS, pp. 1-17 to 1-34.

Jackson, R. A., Murray, A. D., Harding, J. H., Catlow, C. R. A. (1986), *Phil. Mag. A53,* 27–50.

Jacobi, S., Schmitz, G. (1979), *Int. Conf., Fast Breeder Reactor Fuel Performance.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 607–618.

JAES, Japan Atomic Energy Society (1991), *Proc. Int. Conf., Fast Reactors and Related Fuel Cycles,* Vol. 1, papers 1-6 to 1-10. Tokyo: JAES.

Johnson, C. E., Couthamel, C. (1970), *J. Nucl. Mater. 34,* 101–104.

Kashihara, H., Shikakura, S., Yokouchi, Y., Shibahara, I., Matushima, H., Yamamoto, K. (1990), *Proc. BNES Conf., Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior.* London: BNES, pp. 243–248.

Katsuragawa, M., Shikakura, S., Nomura, S., Asaga, T., Ukai, S. (1990), *Proc. ANS Conf., A Decade of LMR Progress and Promise.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 204–213.

Kawamata, H., Kaneko, H., Furuya, H., Koizumi, M. (1977), *J. Nucl. Mater. 68,* 48–53.

Killeen, J. C. (1980), *J. Nucl. Mater. 92,* 136–140.

Kim, K. C., Olander, D. R. (1981), *J. Nucl. Mater. 102,* 192–199.

Kingery, W. D. (1960), *Introduction to Ceramics.* New York: Wiley, pp. 353–401.

Kingery, W. D., Francl, J., Coble, R. L., Vasilos, T. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37,* 107–110.

Kjaer-Pedersen, N., Woods, K. N. (1985), *Proc. ANS Conf., Light Water Reactor Fuel Performance,* Vol. II. La Grange Park, IL: ANS, pp. 6-35 to 6-52.

Kleykamp, H. (1979), *J. Nucl. Mater. 84,* 109–117.

Kleykamp, H. (1985), *J. Nucl. Mater. 131,* 221–246.

Kleykamp, H., Pejsa, J. (1984), *J. Nucl. Mater. 124,* 56–63.

Knighton, J. B. (1978), *Radiochim. Acta 25, 3/4,* 181–190.

Knorr, K. B., Cannon, R. M., Coble, R. L. (1989), *Acta Metall. Mater. 37,* 2103.

Kopff, G. (1988), *J. Nucl. Mater. 153,* 27–37.

Kramer, F. W. (1975), *Proc. Joint Topical Meeting Commercial Nuclear Fuel Technology Today, CNS-ISSSN-0068-3517.* Toronto: ANS/CNA, pp. 50–65.

Kussmaul, G., Väth, W., Wolff, J., Dadillon, J., Haessler, M., Sabathier, F. (1986), *Proc. BNES Conf., Science and Technology of Fast Reactor Safety,* Vol. 1. London: BNES, pp. 103–108.

Lackey, W. J., Bradley, R. A. (1972), *Nucl. Technol.*

14, 257–268.
Lackey, W. J., Homan, F. J., Olsen, A. R. (1972), *Nucl. Technol. 16*, 120–142.
Lambert, J. D. B. (1968), *Metallurgical Soc. Conf.*, Vol. 42: *High Temperature Nuclear Fuels*. New York: Gordon and Breach, pp. 237–254.
Lambert, J. D. B., Neimark, L. A. (1973), *Trans. ANS 17*, 170–171.
Lambert, J. D. B., Strain, R. V. (1973), *Trans. ANS 17*, 192.
Lambert, J. D. B., Bottcher, J. H., Strain, R. V., Gross, K. C., Lee, M. J., Webb, P. J., Colburn, R. P., Ukai, S., Nomura, S., Odo, T. (1990a), *Proc. BNES Conf., Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior*. London: BNES, pp. 17–23.
Lambert, J. D. B., Bottcher, J. H., Gross, K. C., Strain, R. V., Sackett, J. J., Colburn, R. P., Ukai, S., Nomura, S., Odo, T., Skikakura, S., Katsuragawa, M. (1990b), *Proc. ANS Conf., A Decade of LMR Progress and Promise*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 223–229.
Lambert, R. A. (1978), Ph.D. Thesis, University of Surrey, U.K.
Lawrence, L. A. (1984), *Nucl. Technol. 64*, 139–153.
Lawrence, L. A., Bard, F. E., Cannon, N. S. (1990), *Proc. ANS Conf., LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 170–175.
Lay, K. W., Carter, R. E. (1969), *J. Nucl. Mater. 30*, 74–87.
Layman, W. H., Montgomery, C. R., Williams, H. J. (1967), *Trans. ANS 10*, 498–499.
Leach, N. A., Smith, M. R., Pearce, J. H., Ellis, W. E., Beatham, N. (1988), *IAEA Specialist Meeting, Water Reactor Fuel Element Computer Modelling in Steady State, Transient and Accident Conditions*, Paper *IAEA-TC-657/3.3*. Vienna: IAEA.
Leclere, J., Ollier, H., Rousseau, J., Boyer, P. (1975), *Trans. ANS 20*, 308–311.
Lehto, W. K. (1990), *Chairman, Proc. ANS Int. Conf., Fast Reactor Safety Conf.*, Vols. I–IV, La Grange Park, IL: ANS.
Leipunskii, A. I., Orlov, I. I., Pinkhasik, M. S., Aristarkhov, N. N., Karpov, A. V., Efimov, J. A., Ibragimov, S. S., Ladygin, A. Y., Mamayer, L. I., Krosnoyarov, N. V. (1967), *Fast Breeder Reactors*. London: Pergamon Press, pp. 243–274.
Lemaignan, C., Porrot, E., Bruet, M., Joseph, J. (1985), *Proc. ANS Conf., Light Water Reactor Fuel Performance*, Vol. 2. La Grange Park, IL: ANS, 6-69 to 6-82.
Leuze, R. E. (198?), *Light Water Reactor Nuclear Fuel Cycle*. Wymer, R. G., Vondra, B. L. (Eds.). Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 5–60.
Levenson, M., Zebroski, E. (1976), *Annu. Rev. Energy, 1*, 645–674.
Lewis, B. J. (1988), *J. Nucl. Mater. 160*, 201–217.
Lewis, B. J., Notley, M. J. F., Phillips, K. J. (1986), *Advances in Ceramics*, Vol. 17, *Fission-Product Behavior in Ceramic Oxide Fuel*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Society, pp. 95–107.
Lewis, B. J., Duncan, D. B., Phillips, C. R. (1987), *Nucl. Technol. 77*, 303–312.
Lewis, B. J., Inglesias, F. C., Cox, D. S., Gheorghiu, E. (1990), *Nucl. Technol. 92*, 353–362.
Lindemer, T. B., Besmann, T. M., Johnson, C. E. (1981), *J. Nucl. Mater. 100*, 178–226.
Loeb, A. L. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 96–99.
Logsdail, D. H., Mills, A. L. (Eds.) (1985), *Solvent Extraction and Ion Exchange in the Nuclear Fuel Cycle*. Chichester, U.K.: Ellis Horwood.
Lucuta, P. G., Matzke, H., Verrall, R. A., Tasman, H. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 198–204.
Lustman, J. (1981), *J. Nucl. Mater. 100*, 72–77.
Lyon, W. L., Baily, W. E. (1967), *J. Nucl. Mater. 22*, 340–349.
Lyons, M. F., Coplin, D. H., Jones, G. G. (1963), *General Electric Company Quarterly Progress Report GEAP-3771-1*
MacEwan, J. R., Lawson, V. B. (1962), *J. Am. Ceram. Soc. 45*, 42–46.
MacEwan, J. R., Stoute, R. L., Notley, M. J. F. (1967), *J. Nucl. Mater. 24*, 109–112.
Mahagin, D. E., Lambert, J. D. B. (1981), *Proc. IAEA Conf., Fuel Failure Detection and Location in LMFBRs, KfK-3203*. Karlsruhe, F.R.G.: KFK, 238–242.
Maier, G., Assmann, H., Dörr, W. (1988), *J. Nucl. Mater. 153*, 213–220.
Manzel, R., Sontheimer, F., Würtz, R. (1984), *J. Nucl. Mater. 126*, 132–143.
Manzel, R., Sontheimer, F., Stehle, H. (1985), *Proc. ANS Conf., Light Water Reactor Fuel Performance*, Vol. 2. La Grange Park, IL: ANS, pp. 4-33 to 4-50.
Marin, J. F., Contamin, P. (1969), *J. Nucl. Mater. 30*, 16–25.
Markin, T. L., Street, R. S. (1967), *J. Nucl. Chem. 29*, 2265–2280.
Marlowe, M. O. (1973), *General Electric Report NEDO-12440*.
Marshall, W. (Ed.) (1983), *Nuclear Power Technology*, Vol. 2: *Fuel Cycle*. Oxford: Clarendon Press.
Martin, A. E., Edwards, R. K. (1965), *J. Phys. Chem. 69, 5*, 1788.
Martin, D. G. (1982), *J. Nucl. Mater. 110*, 73–94.
Martin, D. G. (1988), *J. Nucl. Mater. 152*, 94–101.
Mathiot, A., Hairion, J. P., Plitz, H., Weimar, P., Cecchi, P. (1986), *Proc. ANS Conf., Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors*. Tucson, AZ: ANS, pp. 6-67 to 6-77.
Matthews, J. R., Hart, P. E. (1980), *J. Nucl. Mater. 92*, 207–216.
Matthews, J. R., Wood, M. H. (1980). *J. Nucl. Mater. 91*, 241–256.
Matzke, H. (1969), *J. Nucl. Mater. 30*, 26–35.
Matzke, H. (1980), *Radiat. Eff. 53*, 219–243.
Matzke, H. (1983), *Radiat. Eff. 75*, 317–325.
Matzke, H. (1986), *Advances in Ceramics*, Vol. 17, *Fission-Product Behavior in Ceramic Oxide Fuel*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 1–54.
Matzke, H. (1987), *J. Chem. Soc. (Faraday II), 83*, 1121.
Matzke, H., Schumacher, G. (Eds.) (1991), *Proc.*

Symp., Nuclear Materials for Fission Reactors, J. Nucl. Mater. 188, 3–348.
Matzke, H., Blank, H., Coquerelle, M., Lassman, K., Ray, I. L. F., Ronchi, C., Walker, C. T. (1989), *J. Nucl. Mater. 166,* 165–178.
Matzke, H., Lucuta, P. G., Verrall, R. A. (1991), *J. Nucl. Mater. 185,* 292–296.
Meek, M. E., Rider, B. F. (1972), *General Electric Report NEDO-12154.*
Merritt, R. C. (1971), *The Extractive Metallurgy of Uranium.* Golden, CO: Colorado School of Mines Research Institute, pp. 9–26.
Meyer, R. O. (1974), *J. Nucl. Mater. 50,* 11–24.
Mignanelli, M., Potter, P. E. (1983), *J. Nucl. Mater. 114,* 168–180.
Mignanelli, M., Potter, P. E. (1986), *Proc. BNES Conf., Science and Technology of Fast Reactors,* Vol. 1. London: BNES, pp. 53–57.
Mignanelli, M., Potter, P. E. (1988), *Thermochim. Acta 129,* 143.
Mills, A. L., Hanson, C. (Eds.) (1980), *Proc. Symp., Fast Reactor Fuel Reprocessing,* London: Soc. Chem. Ind.
Naefe, P., Zimmer, E. (1979), *Nucl. Technol. 42,* 163–171.
Nechaev, A. F. (1989), *Technical Report Series No. 305, Nuclear Fuel Cycle in the 1990s and Beyond the Century: Some Trends and Forseeable Problems.* Vienna: IAEA, pp. 1–15.
Neimark, L. A., Lambert, J. D. B., Murphy, W. F., Renfro, C. W. (1972), *Nucl. Technol. 16,* 75–88.
Nichols, F. A. (1969), *J. Nucl. Mater. 30,* 143–165.
Nichols, F. A. (1979), *J. Nucl. Mater. 84,* 1–25.
Nuc. News 33, 10 (1990), 63–82.
Nuc. News 35, 10 (1992a), 50–51.
Nuc. News 35, 9 (1992b), 54–55.
Nylund, O., Blomstrand, J. (1986), *Proc. Symp., Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization.* Vienna: IAEA, pp. 147–161.
Olander, D. R. (1976), *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements.* Virginia: U.S. Department of Commerce.
Olander, D. R., Naito, K. (Eds.) (1988), *The High-Temperature Chemistry of Current Light-Water Reactors and Advanced All-Metal Reactors, J. Nucl. Mater. 154,* 1–137.
Olson, W. H., Ruther, W. E. (1979), *Nucl. Technol. 46,* 318–322.
Pati, S. R., Fuhrman, N. (1982), *Proc. ANS Conf., LWR Extended Burnup – Fuel Performance and Utilization, DOE/NE/34087-T1,* Vol. 1. Lynchburg, VA: ANS, pp. 4-39 to 4-56.
Penn, W. J., Lo, R. K., Wood, J. L. (1977), *Nucl. Technol. 34,* 249.
Perrin, J. S. (1971), *J. Nucl. Mater. 39,* 175–182.
Philipponneau, J. (1992), *J. Nucl. Mater. 188,* 194–197.
Plitz, H. (1978), *Nucl. Technol. 37,* 48–58.
Plitz, H., Kleykamp, H., Weimar, P., Harion, J. P., Languille, R., Cecchi, P. (1986), *Proc. BNES Conf., Science and Technology of Fast Reactors.* London: BNES, pp. 393–398.
Plitz, H., Crittenden, G. C., Languille, A. (1992), *Trans. ANS 68,* 203–205.
Plitz, H., Crittenden, G. C., Languille, A. (1993), *J. Nucl. Mater.,* in press.
Price, M. S. T. (1968), *Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels.* Vienna: IAEA, pp. 119–130.
Price, T. (1990), *Political Electricity: What Future for Nuclear Electricity?* Oxford: Oxford University Press, Chap. 1, pp. 3–23.
Proebstle, R. A., Davies, J. H., Rowland, T. C., Rutkin, D. R., Armijo, I. S. (1975), *Proc. Joint Top. Mtg. on Commercial Nuclear Fuel Technology Today,* CNS-ISSSN-0068-3517. Toronto: ANS/CNA pp. 2-15 to 2-34.
Pugh, S. F. (Ed.) (1980), *Proc. Symp., Rare Gases in Metals and Alkali Halides, Radiat. Eff. 53,* 3/4, 105–267.
Quinaux, J. P., Thiebaul, B. (1988), *Nucl. Eng. Int. 33, 413,* 43–47.
Rachev, V. V. (1964), *Dokl. Phys. Chem. 159, 6,* 1150.
Rand, M. H., Roberts, L. E. J. (1965), *Thermodynamics of Nuclear Materials, 1, 3,* Vienna: IAEA.
Rand, M. H., Ackermann, R. J., Gronvold, F., Oetting, F. L., Pattoret, A. (1978), *Rev. Hautes Temp. Refract. 15,* 355–365.
Ranjan, G. V., Smith, E. (1977), *Proc. 4th SMIRT Conf., Paper C2/1.*
Rasmussen, D. E., Schaus, P. S. (1981), *Trans. ANS 39,* 372–373.
Ray, I. L. F., Thiele, H., Matzke, H. (1992), *J. Nucl. Mater. 188,* 90–95.
Rest, J. (1983), *Nucl. Technol. 61,* 33–48.
Richt, A. E., Leiten, C. F., Beaver, I. (1962), *Research Reactor Fuel Element Conference, TID-7642,* 469–488.
Riella, H. G., Martinez, L. G., Imakura, K. (1988), *J. Nucl. Mater. 153,* 71–75.
Roberts, J. T. A., Ueda, Y. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55, 3,* 117–124.
Roberts, J. T. A., Wrona, B. J. (1971), *J. Nucl. Mater. 41,* 23–38.
Robertson, J. A. L. (1959), *Chalk River Laboratory Report CRFD-835.*
Robertson, J. A. L. (1981), *J. Nucl. Mater. 100,* 108–118.
Robins, R. G. (1961), *J. Nucl. Mater. 3,* 294–301.
Roddis, L H., Ward, J. H. (1971), *Proc. 4th. IAEA Conf., Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 2, A/CONF. 49/P/036.* Vienna: IAEA, pp. 3–20.
Rome, M., Salvatores, M., Mondot, J., Le Bars, M. (1991), *Nucl. Technol. 94,* 87–98.
Ross, A. M. (1960), *Chalk River Laboratory Report CRFD-817.*
Routbort, J. L., Javed, N. A., Voglewede, J. C. (1972), *J. Nucl. Mater. 44,* 247–259.
Routbort, J. K., Voglewede, J. C. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56, 6,* 330–333.
Ruano, O. A., Wolfenstine, J., Wadsworth, J., Sherby, O. D. (1989), *Acta Metall. Mater. 39, 4,* 661–668.
Rubin, B. F. (Ed.) (1970), *General Electric Report GEAP-13582.*
Sack, R. A. (1946), *Proc. Phys. Soc., London, 58,*

729–736.
Sari, C. (1986), *J. Nucl. Mater. 137*, 100–106.
Sari, C., Schumacher, G. (1976), *J. Nucl. Mater. 61*, 192–202.
Schmitz, F., Dean, G., Housseau, M., de Keroulas, F., Van Craeynest, J. C. (1970), *Proc. ANS Int. Conf., Fast Reactor Fuel and Fuel Elements.* Karlsruhe, FRG: ANS, pp. 396–410.
Scott, R. (1958), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE-M/R-2526.*
Seltzer, M. S., Perrin, J. S., Clauer, A. H., Wilcox, B. A. (1971), *React. Technol. 14*, 99.
Sens, P. F. (1972), *J. Nucl. Mater. 43*, 293–307.
Simnad, M. T. (1971), *Fuel Element Experience in Nuclear Power Reactors.* New York: Gordon and Breach.
Simnad, M. T. (1989). *Tech. Rep. Series No. 299, Review of Fuel Element Developments for Water-Cooled Nuclear Power Reactor.* Vienna: IAEA.
Skavdahl, R. E., Spalaris, C. N., Zebroski, E. L. (1968), *Nuclear Metallurgy*, Vol. 13: *Plutonium Fuels Technology.* New York: AIME, pp. 439–459.
Solomon A. A. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55, 12*, 622–627.
Solomon, A. A., Gebner, R. H. (1972), *Nucl. Technol. 13*, 177–184.
Solomon, A. A., Routbort, J. L., Voglewede, J. C. (1971), *Argonne National Laboratory Report ANL-7857.*
Stehle, H. (1988), *J. Nucl. Mater. 153*, 3–15.
Strain, R. V., Bottcher, J. H., Gross, K. C., Lambert, J. D. B., Ukai, S., Nomura, S., Shikakura, S., Katsuragawa, M. (1991), *Int. Conf., Fast Reactors and Related Fuel Cycles, JAES*, Vol. 1. Tokyo: JAES, pp. 6.7-1 to 6.7-10.
Strain, R. V., Gross, K. C., Lambert, J. D. B., Colburn, R. P., Odo, T. (1992a), *Nucl. Technol. 92*, 227–240.
Strain, R. V., Bottcher, J. H., Ukai, S., Arii, Y. (1992b), *Trans. ANS 66*, 206.
Strain, R. V., Bottcher, J. H., Ukai, S., Arii, Y. (1993), *J. Nucl. Mater.*, in press.
Struwe, D., Wolff, J. (1990), *Proc. ANS Int. Fast Reactor Safety Meeting*, Vol. 1 La Grange Park, IL: ANS, pp. 413–420.
Swanson, K. M., Languille, A., Muhling, G. (1989), *Trans. ANS 60*, 307–309.
Sykes, E. C., Sawbridge, P. T. (1969), *Central Electricity Generating Report RD/B/N*, 1489.
Tam, S. W., Fink, J. E., Leibowitz, L. (1985). *J. Nucl. Mater. 130*, 199–206.
Taylor, G. M. (1992), *Nucl. News 35, 9*, 32–36.
Thayer, H. E. (1958), *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, IAEA, 4.* Vienna: IAEA, pp. 22–29.
Tourasse, M., Boidron, M., Pasquet, B. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 49–57.
Tsai, H., Neimark, L. A., Tani, S., Shibahara, I. (1985), *Proc. BNES Conf., Nuclear Fuel Performance*, Vol. 1. London: BNES, pp. 287–294.
Tucker, M. O. (1980), *Radiat. Eff. 53*, 251–256.
Turnbull, J. A. (1980), *Radiat. Eff. 53*, 243 250.
Ukai, S., Hosokawa, T., Shibahara, I., Enokido, Y. (1988), *J. Nucl. Mater. 151*, 209–218.
Ukai, S., Harada, M., Inoue, M., Nomura, S., Shikakura, S., Fujiwara, M., Nishida, T., Asabe, K. (1992), *Trans. ANS 66*, 186–187.
Une, K., Nogita, K., Kashibe, S., Imamura, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 65–72.
USAEC, U.S. Atomic Energy Commission (1958), *The Shippingport Pressurized Water Reactor.* Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 119–178.
USAEC, U.S. Atomic Energy Commission (1972), *Regulatory Staff Report, WASH-1237.*
Villaini, S. (1976), *Isotope Separation.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 35–97.
Vollath, D., Elbel, H. (Eds.) (1988), *Proc. Conf. Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels. J. Nucl. Mater. 153*, 3–242.
Vollath, D., Stratton, R. W. (Eds.) (1991), *Proc. Conf. Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels; J. Nucl. Mater. 178*, 117–344.
Vollath, D., Elbel, H., Mainka, E., Wachtendonk, H. J. (1989), *Technical Report Series No. 305, Nuclear Fuel Cycle in the 1990s and Beyond the Century: Some Trends and Forseeable Problems.* Vienna: IAEA, pp. 97–145.
Walker, C. T., Kameyama, T., Katajima, S., Kinoshita, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 73–79.
Walton, L. A., Ficor, J., Harris, K. L., Mayberry, R. V. (1985), *Proc. Am. Power Conf.*, 852–856.
Washington, A. B. G. (1973), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report TRG R-2236 (D).*
Whapham, A. D., Sheldon, B. E. (1965), *UKAEA Report AERE-R-4970*
Williamson, H. E., Proebstle, R. A. (1975), *Proc. Joint Topical Meeting on Commercial Nuclear Power Technology Today*, CNS-ISSSN-0068-3517. Toronto: ANS/CNA, pp. 1–38.
Wilkinson, W. L. (1987), *Nucl. Eng. Int.*, 32–36.
Wise, C. (1985), *J. Nucl. Mater. 136*, 30–47.
Wood, M. H., Matthews, J. R. (1980), *J. Nucl. Mater. 91*, 35–40.
Wood, J. C., Surette, B. A., Aitchison, I. (1980), *J. Nucl. Mater. 88*, 81–94.
Wymer, R. G. (1968), *Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels.* Vienna: IAEA, pp. 131–172.
Wymer, R. G. (Ed.) (1978), *Radiochim. Acta 25, 3/4*, 121–247.
Yust, C. S., Roberts, J. T. A. (1973), *J. Nucl. Mater. 48*, 317–329.
Zimmer, C., Ganguly, J., Borchardt, J., Langen, H. (1988), *J. Nucl. Mater. 152*, 169–177.
Zimmerman, H. (1979), in: *European Applied Research Report, Fission Gas Behavior in Nuclear Fuels*, Vol. 1, No. 1. London: Harwood, pp. 127–138.

一般阅读资料

General

Belle, J. (1961), *Uranium Dioxide: Properties and Nu-*

clear Applications, Washington, D. C.: U.S. Government Printing Office.

Olander, D. R. (1976), *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*, VA: U.S. Department of Commerce.

Fabrication and Characterization

Vollath, D., Elbel, H. (Eds.) (1988), *Proc. Conf. on Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels; J. Nucl. Mater. 153*, 3–242.

Vollath, D., Stratton, R. W. (Eds.) (1991), *Proc. Conf. Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels; J. Nucl. Mater. 178*, 117–344.

Irradiation Effects

Pugh, S. F. (Ed.) (1980), *Proc. Symp. Rare Gases in Metals and Alkali Halides; Radiat. Eff. 53*, 105–267.

Ronchi, C., Matzke, H., Laar, J. v. d., Blank, H. (Eds.) (1979), *European Applied Research Report, Fission Gas Behavior in Nuclear Fuels*, Vol. 1, No. 1. London: Harwood.

BNES (1985), *Proc. Conf. Nuclear Fuel Performance*, Vols. 1 and 2. London: BNES.

Matzke, H., Schumacher, G. (Eds.) (1991), *Proc. Symp. Nuclear Materials for Fission Reactors; J. Nucl. Mater. 188*, 3–348.

LWR Fuel Performance

ANS/CNA (1975), *Proc. Joint Top. Mtg. on Commercial Nuclear Fuel Technology Today*, CNS-ISSSN-0068-3517. Toronto: ANS/CNA

ANS (1982), *Proc. LWR Extended Burnup – Fuel Performance and Utilization*, DOE/NE/34087-T1, Vols. 1 and 2. Lynchburg, VA: ANS.

ANS (1985), *Proc. Conf. on Light Water Reactor Fuel Performance*, Vols. 1 and 2. La Grange Park, IL: ANS.

ANS/ENS (1991), *Proc. ANS/ENS Int. Top. Mtg. on LWR Fuel Performance: Fuel for the 90's*. Vols. 1 and 2. Avignon: ANS/ENS.

FBR Fuel Performance

ANS (1971), *Proc. Conf. Fast Reactor Fuel Element Technology*. Hinsdale, IL: ANS.

ANS (1979), *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Reactor Fuel Performance*. La Grange Park, IL: ANS.

BNES (1990), *Proc. Int. Conf. on Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior*. London: BNES.

JAES (1991), *Proc. Int. Conf. on Fast Reactor and Related Fuel Cycles*, Vols. I and II. Tokyo: JAES.

4 非氧化物陶瓷核燃料

Hubert Blank
Formerly of the Ewropean Institute of Transuranium
Elements, Karlsruhe, Federal Republic of Germany
(田盛 译 邹从沛 校)

目 录

符号与缩语表

符号	含义
a, c	晶格参数
a	燃料基体的热扩散率
A	功对自由能 F 的贡献;各向异性因子;热蠕变关系式中前置因子
A, B, C	燃耗期
a', a''	经验常数(气孔因子)
A_c	辐照蠕变关系式中前置因子
a_h	关于 h 关系式中参数
A_s	每单位体积燃料的自由表面积
A_{gb}	每单位体积燃料的晶界表面积
A_{gp}	由晶界闭气孔所遮盖的 A_{gb} 部分
a_{gs}	晶粒表面积
A_{gs}	每单位体积中晶粒表面积
A_{pc}	每单位体积中气孔通道表面积
a_0	初始芯块半径;参考温度下晶格参数
A_0	初始燃料横截面积
$\Delta a(T)$	因热膨胀晶格参数的增量
ΔA	燃料横截面积的增量
b	在自扩散中描述杂质浓度的参数
$\mathbf{b}$	Burgers 矢量
B	体积模量
b_h	关于 h 关系式中参数
b_r	溶解参数
B_s, B_T	分别为绝热和等温体积模量
b_T	弹性模量的温度系数
B_T^V, E_T^V, G_T^V	分别为等温的体积模量、杨氏模量和剪切模量的 Voigt 平均值
c	杂质或裂变气体浓度
c_g	气体原子浓度
c_f	裂变率引起扩散中的经验常数
c_i	挥发性裂变产物原子的过饱和;i 种原子浓度
c_j	固态不可溶裂变产物的过饱和
c_k	固态可溶裂变产物的过饱和
c_{ij}^a, c_{ij}^i	分别为绝热和等温弹性常数
c_p	比定压热容
c_v	比定容热容;空位浓度
c_{Xe}	每单位体积 Xe 含量
c_{irr}	辐照温度的比例常数

c_{ijkl}	弹性常数
$c_0(T)$	临界气体浓度
C_1	数字因子
D'	损伤体积中的扩散系数
D^*	裂变峰加强热激活的空位扩散系数
D_{at}	非热的扩散系数
D_b	晶界自扩散系数
D_g	(晶格)裂变气体扩散系数
D_{0g}	气体扩散系数的前指数
D_g^{gb}	晶界气体扩散系数
D_1	杂质扩散系数
D_M	自扩散系数(M=U,Pu)
D_M^*	辐照产生的非热自扩散系数
d_p	平均气孔直径
d_s	燃料有效密度
D_V	空位扩散系数
d_{ch}	沿晶粒边缘气孔通道的平均直径
d_{cl}	包壳厚度
D_{cl}	包壳外径
d_0	金属亚晶的最邻近距离
D_{0c}	碳扩散系数的前指数
D_{oM}	金属扩散系数的前指数
e	电子电荷
E	杨氏模量;能量
E_d	离位阈
E_s	多孔固体的自由表面能
E_S,E_T	分别为绝热和等温杨氏模量
E_{gb}	多孔固体的晶界能
E_{lc}	被击出粒子谱低能端的较低截止能($>kT$)
E_{max}	被击出粒子谱中最高能量
f,f_i	以纯理论方法解扩散问题中,自扩散关系式的因子
f	裂变
F	燃耗,裂变剂量
$F,\delta F$	分别为随 T 和 A 变化的自由能
F_B	燃耗期 B 末的燃耗值
f_i	Phillips 电离度;P.族气泡中气体份额

f_i^*	P_i^*族气泡中气体份额
F_i^*	关系式 $T_i^*(F)$中参数
f_g	在 $0.5T_m$ 温度下不同燃料中与 D_g有关的经验因子
f_p	气孔率因子
F_s, F_{gb}	分别为因 E_s, E_{gb}减少造成的驱动力量值
f_{gb}, f_{gp}, f_{pc}	分别为关于 A_{gs}的 A_{gb}, A_{gp}, A_{pc}的相应份额
F_{max}	最大燃耗
F_{0i}	关于气泡族 $P_i(i=1,2,3)$的孕育燃耗
dF/dt	裂变率
$g(\phi)$	一个直径 ϕ 气泡的气体含量
G	剪切模量
G_d	(平均)晶粒直径
g_i	$\equiv dG_i/dF$, P_i族气泡中气体量增长速率
$G_i(F,T,\sigma)$	P_i族气泡的气体含量
$G_i^*(F,T,\sigma)$	P_i^*族气泡的气体含量
g_0	$\equiv dG_0/dF$,每单位体积燃料的总气体产生速率
ΔG	吉布斯(Gibbs)自由能
ΔG_f	吉布斯生成自由能
$\Delta G_f^V, \Delta G_f^*$	因杂质相互作用而减少的空位生成自由焓
dg/dt	每单位体积燃料基体中气体原子产生率
dG_0/dt	每单位体积燃料中气体原子产生率
dG_i/dt	进入气泡族 P_i的气体沉积率
dG_r/dt	进入开气孔通道的气体释放率
h	燃料-包壳间隙热传导系数;普朗克(Planck)常量
$H, \Delta H$	焓
ΔH_g	气体扩散激活焓
ΔH_M	金属自扩散激活焓(M=U,Pu)
$\Delta H_f^V, \Delta H_M^V$	分别为空位生成和迁移对 ΔH_M的贡献
ΔH_f^*	因杂质原子相互作用而减少的空位生成焓
$j_g(r_0)$	进入一个半径 r_0气泡中的裂变气体原子流
j_v	跑出到气孔表面的晶格空位流
$j_g^{gb}(r_0)$	扩散至晶界中的裂变气体原子流
J_{gb}	进入晶界的总气体原子流
j_{gs}	通过晶粒表面的气体原子流
J_{pc}	每单位体积进入气孔通道的总裂变气体原子流
k	玻尔兹曼(Boltzmann)常量;数字参数
K	补偿参数

K_i, K_i^*	分别为 θ_i 和 θ_i^* 的燃耗系数 $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}F$
K_{IC}	断裂韧性
k_0, k_1	参数(调节机理)
l	声子碰撞平均自由程
$l(E)$	晶格原子位移
L	燃料柱活性长度
l_e	被击出粒子谱高能部分上的平均 $l(E)$
l_{ch}	晶粒棱边通道长度
L_l, L_u	下部和上部轴向增殖段长度
L_0	参考温度下晶体长度;洛伦兹(Lorentz)数
$\Delta L(T)$	因热膨胀的长度增量
m	一个气泡中气体原子数
M	微观肿胀
M_0	$T \leqslant 0.35T_m$时的 M
M	金属(M=U,Pu,……)
m_n	稳定气泡核中气体原子数
m_0, m_1	混合型燃料中金属杂质浓度范围
$\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$	气泡生长率
n	化学计量变量;指数;稳态蠕变参数;比例因子
n	中子
$n_i(\phi)$	P_i气泡族的气泡尺寸分布(频谱密度)
N_i	P_i气泡族的气泡密度
N_v	由一个裂变峰的碰撞级联所产生的金属空位数
N_0	环境温度下所占有的晶格节点数
N_1	P_1气泡族的气泡密度
N_j^*	P_j气泡族均匀成核的气泡密度
$\Delta N(T)$	温度 T 下 Schottky 缺陷数
O_0, O_1, O_2	混合型燃料中氧杂质范围
p	质子
p	压力
$p(R,F)$	达到燃耗 F 后芯块径向位置 R 处气孔率
p_0	制造气孔率;开气孔总份额
Δp_c	初期堆内烧结造成的平均的局部气孔率减量
Δp	堆内致密化造成的 p_0变化量
P_i, P_j^*	裂变气体气泡族(i=1,2,3 和 j=2,3)
$Q(x)$	沿裂变碎片径迹的热源密度
$Q(T)$	内摩擦力

Q_0　参考温度下内摩擦力

Q_i　曲线 $T_i^*(F)(i=2,3)$中定义的经验参数

r　径向距离

R　围绕一个气孔的晶粒配位数;通用气体常数;燃料横截面的径向位置

r_c　俘获体积半径

R_c　临界的晶粒配位数

r_G　球形晶粒半径

R_M　在一个间隙原子化合物中的金属原子半径(晶体半径),M=U,Pu

r_n　稳定气泡核半径

R_i^o　混合型燃料结构中,未被占有的八面晶体位置的半径

R_x^o　共价的八面晶体半径,X=C,O,N

R_i^t　混合型燃料结构中,未被占有的四面体间隙原子位置的半径

R_c^t　氧的共价四面体半径

R_v^m　一个 MX 分子空位的近似半径

R_{icl}　包壳内半径

$r_0(t)$　气泡半径

$\mathbf{s}, s_{ij}$　弹性柔量;指数

S　熵;肿胀率

$S_e(x)$　电子阻止本领

$S_{eff}(x)$　有效电子阻止本领

S_i, S_i^*　分别为 P_i, P_i^* 族气泡肿胀率

S_M　微观肿胀率

S_{M0}　$T<0.35T_m$时的微观肿胀率

S_2^+　关系式 $\mu_2^+(F)$中经验参数

S_Γ　几何肿胀率

S_Λ　局部肿胀率

ΔS　熵

ΔS_m　金属自扩散激活熵

$\Delta S_f^v, \Delta S_m^v$　分别为空位生成和迁移对 ΔS_m的贡献

t　时间

T　绝对温度

T_c, T_s　分别为中心和表面温度

T_f　平均燃料温度

T_i, T_0　分别为反应堆冷却剂入口和出口温度

T_{i0}　低于 T_{si}的堆内温度

$T_i^*(F)$　由 $P_i-P_i^*(i=2,3)$转变,$T-F$ 图中特性曲线

$T_k(F)$	关于"肿胀转折",T-F 图中特性曲线
T_m	熔化温度
$T_t(r,z)$	时刻 t 燃料棒径向温度场
T_{cC}、T_{sC}	分别为燃耗期 C 中 T_c,T_s的伪稳态值
t_{ir}	辐照时间
T_s	烧结温度(燃料制造)
T_{st}	热稳定性限值
T_{cool}	冷却剂温度
t^*	孕育时间,在此时间后,堆内烧结中 j_g扰乱位移空位扩散的状态
t_0	孕育时间
T_0	局部晶格温度
$\Delta T(r,t,x)$	一个裂变峰的瞬态温度场
ΔT_{cl}	包壳壁厚温差
ΔT_f	燃料中心与表面的径向温差
ΔT_δ	燃料外表面与包壳内表面间温差
U	内能
v	声子传播速度;气泡体积
V	体积元
V_d	损伤体积
$V_P(t)$	压力体积
$V_T(t)$	温度体积
V_0,V_{0t}	关于结构、辐照历史和气泡族的等效燃料体积
V_1	P_1气泡族的一个气泡俘获体积
x	裂变碎片行程
x、y、z	下角标:定义偏离化学计量成分或化学成分变量的变量
X	C、N、O
X,X_0	裂变气体扩散的平均距离和孕育距离
Δx	与燃耗相关的 X/M 比变化
Y、Y_0	$T=298$K 时模量
Y_S,Y_T	分别为绝热、各向同性弹性模量和等温弹性模量
Z	沿燃料柱的轴向位置
Z_m	最高中子注量率处的位置 Z
α	热膨胀系数;一种相代号
α^*	气泡中关于气体的应力参数
α_m	平均线热膨胀系数
β	K_{IC}计算用因子和 Hertzian 压痕数据的 γ_i计算用因子;气体原子的裂变产额;与热导率有关的气孔结构参数

γ　比热容的电子项;裂纹体积

Γ　几何肿胀

γ_D　Grüneisen 参数

γ_f　每单位表面积的断裂表面能

γ_s　每单位表面积处于热力学平衡的固体表面能

γ_{gb}　每单位表面积的晶界表面能

δ　晶界宽度

$\delta(F)$　燃料-包壳径向间隙

δ_0　燃料-包壳初始径向间隙

δ_0'　初始燃耗期 A 后的燃料-包壳间隙宽度

δ_W　修正的范德瓦尔斯常数

δ_{sr}　$=\delta(F_B)$,燃耗 F_B时燃料-包壳间隙

$\boldsymbol{\varepsilon}, \varepsilon_{ij}$　弹性应变;指数

$d\varepsilon/dt$　应变率

η　进入一个气泡的每个气体原子的晶格空位数

θ　$=T/T_m$,转换温度

θ_D　德拜(Debye)温度

θ_i, θ_i^*　μ_i肿胀的温度系数

λ　热导率;气孔对改变局部肿胀的贡献

Λ　局部肿胀量

λ_0　100%密度时的热导率

λ_e, λ_p　分别为电子和声子对 λ_0的贡献

λ_{cl}　包壳热导率

λ_{eff}　依赖于燃料平均气孔率的有效热导率

μ　裂变气体泡对肿胀贡献

μ_i　i 种原子化学势

μ_i, μ_i^*　分别为转变曲线 $T_i^*(F)$以上和以下的 P_i气泡族对肿胀贡献

μ_0^*　方程式 $T_2^*(F)$的经验常数

$\mu_2^-(F)$　沿转变曲线 $T_2^*(F)$的肿胀 μ_2

ν　泊松比

ν_D　德拜(Debye)频率

ρ　R/a_0,相对燃料半径;X 射线燃料密度;一种固体的理论密度

ρ_0　室温 X 射线密度

ρ_e　电阻率

ρ_m　快堆燃料的重金属密度

ρ_{III}, ρ_{IV}　分别为Ⅲ区与Ⅱ区(或Ⅰ区)以及Ⅳ区与Ⅲ区大致分界处的相对燃料半径

$\boldsymbol{\sigma}, \sigma_{ij}$　应力;指数

σ_f, σ_{f0}　多孔与非多孔材料的拉伸断裂应力

σ_h　由热源产生的静应力

σ_{hc}　由包壳约束产生的静压应力

$\sigma_{hc,max}$　包壳所容许的最大约束

$\sigma_r, \sigma_t, \sigma_z$　燃料芯块和包壳中的径向、周向和轴向应力分量

τ　孕育时间

τ_c, τ_T　分别为碰撞级联寿命和温度体积

τ_g　为在晶粒表面处建立稳态裂变气体原子流的孕育时间

τ_{rel}　松弛时间(辐照蠕变)

τ_1　孕育时间

τ_λ　制造状态燃料结构的参考体积

τ_μ　不含制造气孔的制造状态燃料的体积元

ϕ　固态裂变产物的肿胀贡献

Φ　快中子注量率

χ　一根燃料棒中的局部线功率

χ_{max}　最高线功率

χ_0　χ的运行值

ψ　两面角的角度

Ω_A　原子体积，A＝U，Kr，Xe，Cs，……

Ω_{MX}　MX 核的体积，MX＝UC，UN，UO_2，……

ϕ, ϕ_i　P_i族气泡的直径

ϕ_c, ϕ_0　直径的上、下截止值

ϕ_m　$n_i(\phi)$最大值处的气泡直径

AERE　原子能研究机构

AIP　美国物理研究所

ANL　阿贡国家实验室(美国)

ANS　美国核学会

BARC　巴巴原子能研究中心(印度)

b. c. c.　体心立方

BMI　巴特尔纪念研究所(美国)

BNES　英国核能学会

BOL　燃料棒寿期初

CEA　法国原子能委员会

CEC　欧洲共同体委员会

CEN－SCK　核能研究中心(比利时)

DFR　唐瑞快堆(英国)

DP　直接压制(方法)

EBR(-Ⅰ,-Ⅱ)	实验性增殖反应堆(美国)
ECC	当量碳含量
EOL	寿期末
ERDA/DOE	能源研究与发展署/能源部(美国)
FBR	快中子增殖反应堆
FBTR	快中子增殖试验堆(印度)
f.c.c.	面心立方
FCMI	燃料-包壳机械相互作用
FEM	有限元方法
FFTF	快通量试验装置(美国)
FGR	裂变气体释放
f.p.	裂变产物
GOCAR	碳化物肿胀(辐照实验)
HTR	高温反应堆
IAEA	国际原子能机构
JRC	欧洲共同体委员会的联合研究中心
KFA	于利希核研究中心(德国)
KFK	卡尔斯鲁厄核研究中心(德国)
KNK(-Ⅱ)	卡尔斯鲁厄紧凑式钠冷反应堆(德国)
LA(LASL)	洛斯阿拉莫斯科学实验所(美国)
LMFBR	液态金属冷却快中子增殖堆(美国)
LOF	失流
NASA	国家航空与航天局(美国)
NILOC	含低氧和碳的氮化物(辐照实验)
NM	贵金属
ORGEL	有机冷却重水慢化动力堆(意大利)
ORNL	国立橡树岭实验所(美国)
P	多晶(样品)
PFR	原型快中子反应堆(英国)
PIE	辐照后检验
ppm	10^{-6}
PSI	玻尔·斯科莱尔研究所(瑞士)
PUREX	萃取法回收钚铀
PX	凤凰原型快堆
R&D	研究与发展
RADIF	辐射产生的扩散(辐照实验)
RAPSODIE	钠冷(实验)快堆(法国)
REM	电子显微镜复型
s.c.	单晶(样品)

SEM	扫描电子显微镜
SGMP	溶胶-凝胶微球制粒工艺
SP(-100)	美国 NASA 空间反应堆计划
SPECKLE-V	球形颗粒燃料棒寿命评定(燃料棒性能计算机程序)
SPX(-1)	超凤凰 1 堆(法国)
TD	理论密度
TEM	透射电子显微镜
TOP	瞬态超功率
UKAEA	联合王国原子能管理局(英国)
USAEC	美国原子能委员会

• p. 203 •

4.1 引　言

4.1.1 概述

非氧化物陶瓷核燃料这一专用名词，现在主要是指铀和大约含 15%－25%钚的铀固溶体的碳化物和氮化物。这些燃料也称作是“先进的燃料”或 MX 型燃料，本世纪 60 年代，几种其它化合物，如非立方体硅化物和 MX 型燃料 US 及 UP，已被建议作为核燃料。其中只有硅化物被真正作为热中子研究堆的弥散型燃料使用，以便为了能使用低富集度铀，例如可参见本卷第 2 章 Domagala 等(1983)、Nazare(1984)、Kolyadın 等(1990)的论文。

对非氧化物陶瓷燃料始终并仍然感兴趣是与快堆的发展和它们在核能领域的作用密切相关的。出于后面陈述的“致密陶瓷燃料”方面的理由，碳化物和氮化物燃料虽尚未达到成熟和不像氧化物燃料那样应用之广泛，但它们已经并将仍然被公认为“未来的更好燃料”。虽然 60 年代前期 UC 用作为一种热中子反应堆的燃料，但它们是典型的快堆燃料，见 Turner(1974)和其它在位于意大利 Ispra 地方的 JRC 主持的 ORGEL 计划中作者所提出的观点。UC 是有机冷却、重水慢化堆的燃料，这类反应堆最终被放弃而为使用氧化物燃料的轻水堆所取代。

大约在 1980 年几乎对碳化物和氮化物核燃料完全失去兴趣之后，约始自 1984 年从下述三个方向引起了对氮化物燃料的新兴趣：(1)UN 被选作为美国 NASA 的快中子空间动力堆燃料；(2)直到这时为止，有点忽视了以(U，Pu)N 取代(U，Pu)C，即如果考虑闭式 FBR 燃料循环的经济性的话，便有吸引力了；(3) UN 甚至是轻水堆的一种有吸引力的先进燃料。

为了解 MX 型致密陶瓷燃料(M＝U，Pu；X＝C，N；O 作为普遍存在的杂质)的地位、性能潜力和工艺，简短回顾本世纪 50 年代初以来的快中子增殖堆的燃料发展历史是有益的。与氧化物燃料的发展有很大不同，非氧化物燃料却不幸经历了几次转向，是由下述四个领域的重复变化所造成的：

(i) 对于一个给定工业社会的未来能源需求的预测以及公众对所采取与提出的核能应用战略的承认。

(ii) 核燃料循环的经济性与安全。

(iii) 快堆燃料循环的进展。

(iv) 基于氧化物燃料运行经验，快堆的设计进展。

4.1.2 快中子增殖堆致密燃料的历史和碳化物及氮化物燃料的地位

这类核燃料的历史是引发经济的或政治的兴趣与科学的或技术的进展之间相互密切制约的一个实例(Blank，1988)。

在本世纪 50 年代中，美、法、英和苏联四个“核国家”已开始研究快中子增殖堆。60 年代中，在西欧的第三个 FBR 计划中，由联邦德国、比利时和荷兰制定了 DeBeNe 联合计划(Schneller Brüter)。这五个快堆计划都有研究先进燃料的子计划，这些子计划要在相关国家实验室来完成。

• p. 204 •

4.1.2.1 金属时代(1950－1960)

核时代初期,即50年代和60年代早期,似乎十分清楚的是,未来的增殖堆和热堆应该以互补的方式运行以及良好的增殖是必需的。这样,具有可行的最高密度的核燃料U－Pu合金应予采用。α-U的各向异性晶体结构和Pu的多相变使得冶金工艺困难和辐照行为复杂化。似乎自然解决问题的办法是添加适当的合金元素以改善U－Pu合金的需要性能,这种办法最早成功地用于炼铁中。

在50年代,主要是美、英、法和苏联对大的研究计划注入资金,以系统研究U和Pu的二元合金和一些三元合金系列。在60年代,试验快堆(EBR-Ⅰ,EBR-Ⅱ和DFR)的第一代驱动燃料以及第一座商用原型堆ENRICO FERMI都装载以铀合金系列的金属燃料。苏联小的快堆BR5是一个例外,它装载PuO_2燃料。

此外,美国ANL鉴于EBR-Ⅱ还研究了燃料合金的高温冶金后处理工艺。该工艺自1964年至80年代中期已用于制造EBR-Ⅱ的铀钇合金。在此基础上,80年代初,研究了一个使用合金燃料的新的模块化快堆概念,其中绕过了60年代使用金属燃料所遇到过的困难,见本卷第1章。

4.1.2.2 致密陶瓷燃料与氧化物燃料的比较(1960－1965)

60年代初期,不管U合金和U－Pu合金的冶金工艺进展如何,裂变气体肿胀问题未能满意解决。甚至在较低温度下是稳定化的立方γ相铀也不能把U－Mo和U－Pu－Mo合金的裂变气体强烈肿胀减轻到可接受的数值。此外还担心,按当时展望,这些合金的相当低的熔点可能限制动力快堆的热工发展潜力以及可能高达930K冷却剂出口温度的温度瞬态中在燃料与包壳间生成共晶化合物的危险。因此,在当时所提出和讨论的各种候选燃料中,例如Grison等(1961)关于LMFBR燃料的文章和讨论中,难熔致密的U－Pu的碳化物和氮化物似乎是最有希望的抉择,见表4-1。

表4-1 LMFBR的可能燃料的重金属密度 ρ_m

	ρ_m(g/cm^3)
α-U	19.07
U+20%Pu	18.6
(U,Pu)N	13.53
(U,Pu)C	12.95
$(U,Pu)O_2$	9.75

• p. 205 •

然而,与U和Pu的冶金相比,尚无可用的关于这类陶瓷的致密芯块的制造技术,其辐照性能更是一无所知。另一方面,却已经相当好地掌握了关于UO_2燃料的制造、性能与辐照行为(Belle,1961)。

1960年,在一篇关于RAPSODIE堆驱动燃料的三种可能候选者的讨论文章中,比较了三元合金U－Pu－Mo、混合型碳化物(U,Pu)C和混合型氧化物$(U,Pu)O_2$(Bussy和Zaleski,1961)。其后的决定是,近期选择氧化物和继续研究碳化物作为未来有吸引力的LMFBR燃料。

鉴于碳化物燃料的有吸引力的核性能、它与钠冷却剂的相容性及它的难熔性能,所有有FBR工程项目的国家都着手了该燃料的研究与发展计划。对氮化物燃料则缺乏兴趣,

因为难于制成致密芯块(>90%)以及由于$^{14}N(n,p)-^{14}C$反应而有稍低的增殖系数。与碳化物相比,由于氧化物仅需少量研究,尽管其增殖潜力较低及其与反应堆冷却剂发生化学反应,所以在增殖堆技术发展中,十分了解的氧化物仍然被所有 FBR 工程项目毫无疑问地作为直接使用的首选材料。

4.1.2.3 碳化物研究的缓慢进展(1960—1977)

碳化物研究的开展有两个前提:

(a) 在 60 年代,预测出的全球能源需求增长和已知的铀资源似乎指出,大概在本世纪末之前要发生可裂变材料短缺。这样,FBR 燃料循环的短的燃料倍增时间(<15a),即高的增殖系数就显露出必要性了。按此边界条件,增殖堆需要一种以相当高线功率(≥100kW/m)运行至适中燃耗(<100GWd/t)的致密燃料。

(b) 不像氧化物那样,在伪四元系 M—C—N—O 中,MX 型燃料适用于宽范围的可能化学成分。碳化物和氮化物生成一连续范围的固溶体,碳化物可以溶解可观量的氧,依靠制造工艺或者能含少于 0.05%的少量氧和可观量的 M_2C_3,或者反之亦然,它可以是近于单相的,但保留大约 0.3%的氧并含有作为第二相的 MO_2。

在有了金属燃料的严重肿胀的负面经验之后,对高密度碳化物燃料,不清楚关于其化学成分(允许的 O 和 N 含量)、燃料组织、燃料棒设计和堆内运行条件方面需要制定怎样的技术要求,以说明直到期望的目标燃耗而肿胀是可以接受的。试验过最终得到不同燃料成分和组织的多种制造工艺和研究过不同的燃料棒设计。决定这些燃料性能的基本堆内机理极少了解,这一期间燃料棒破损极常发生。至于谈到燃料棒概念,试过了具有各种初始间隙尺寸的氦结合,钠结合以及具有套罩和排气孔的钠结合燃料棒。燃料形式是具有不同气孔率的实心芯块,具有一个中心孔的芯块和振实颗粒。例如,第三个欧洲 FBR 中就用了各种不同的参考燃料和燃料棒概念:钠结合的高密度 MC,氦结合的低密度 MC 和振实的 M(C,O)颗粒。

• p. 206 •

1977 年获得了 MX 型燃料的基本辐照经验,例如 Leary 和 Kittel(1977),这些经验可以归纳如下。与氧化物辐照性能相比,致密的 MX 型燃料的堆内行为更敏感于:

• 燃料技术条件(成分,组织,密度);

• 燃料棒设计参数(结合,燃料直径,有效密度和包壳材料性能);

• 反应堆运行(冷却剂温度,燃料发热率和燃耗)。

因此,问题的解决需要在一给定的燃料循环情况的界定条件下对上述可行参数组作出技术规定。80 年代初期,这种状况只是近似解决的结果。进展主要是由于三个因素:

(1) 本来的要求是"致密"燃料应能用在高有效密度和高线功率的燃料棒中,在积累的辐照经验基础上和由于不再那么把高增殖系数作为 FBR 的首要目的,70 年代末就放宽了这种要求。

(2) MX 型燃料的系统性能研究以及系统而详细的辐照后分析,导致了对用以确定其性能的有关堆内机理的较好了解(Matzke 和 Ronchi,1977)。

(3) 主要在 1977—1983 年期间,知道了美国大规模的碳化物辐照的技术规划的结果,例如见 Matthews 和 Herbst(1983)和 Levine 等(1981)。一些氦结合的碳化物燃料棒达

到 15at.%以上燃耗而未发生包壳破损。

碳化物核燃料技术的这种进展是伴随以政治干与的大大减少并因此对 LMFBR 研究的财政支持而得到的。事实上,1980 年前后美国和欧洲的 FBR 规划缩减和中止了他们的碳化物研究计划。欧洲最终调整了基础的先进燃料研究,同样地,1983 年初中止了欧洲超铀元素研究所(卡尔斯鲁厄)的"先进燃料肿胀"计划。苏联仍然进行着先进 MX 型燃料的研究活动,而日本和印度则刚刚开始。

4.1.2.4 1984 年以来致密陶瓷燃料方面的新情况

80 年代初,发达国家总的情况和商用快堆的采用状况,相对于 60 年代发生了微妙变化:

· 能源需求的增长显著低于以前的预测值;

· 直至本世纪末并不会发生可裂变材料短缺,这样,高增殖系数已不再是第一代快堆的目的;

· 依据法国凤凰堆、SPX-1 堆和英国 PFR 堆的运行经验,全部努力都集中在改善 FBR 燃料循环的经济性上。

燃料循环的经济性和有关全部安全要求,现在需要廉价制造燃料元件和在中等线功率(大约 70kW/m)下达到尽量高的燃耗(>150GWd/t)。在燃料棒长期的堆内停留期间,反应性损失应该尽可能低,以避免需要由控制棒来实现大的反应性补偿。这就要求有有效的堆芯增殖并因此要求燃料具有高金属密度,因为氧化物燃料不能达到这种要求。所以,在具有发达后处理工业的欧洲,要求燃料必须与 PUREX 工艺的首端相适应,因此现在宁愿用氮化物而不用碳化物。

· p. 207 ·

1985 年,一个小的氮化物燃料研究计划在欧洲启动,它是由 Departement d'Etude des Combustibles a'Base de Pu、CEA、CEN 和欧洲超铀元素研究所合作进行的,以取得氮化物燃料的制造和辐照经验而使接近已良好掌握的碳化物燃料那样的水平。

90 年代初,MX 型燃料的研究与发展在欧洲已近于停顿,而在印度和特别在日本则继续推行碳化物和氮化物的研究,他们把研究分别与商用快堆 Joyo 和 Monju、Ohmichi (1991)结合起来,也见"Stable,Economic Power Supply for the 21st Century"(发表在 Science and Technology in Japan,1990)。研究 UN 作为快堆燃料的另外刺激来自于美国 NASA 的空间反应堆计划 SP-100,该计划大约是同时启动的。至 1990 年这些计划的结果见 4.3.2 节关于制造和 4.4 节关于性能方面的论述。对快堆氮化物燃料感兴趣的另外观点是,与金属燃料相比,在假想失流(LOF)和瞬态超功率(TOP)事件中,钠空泡反应性要小(Lyon 等,1991)。

最后,快堆的另一未来课题理应是核燃尽问题。这意味着,使用这种堆型达到燃耗掉更高原子序数的锕系元素。这样,来自后处理过的轻水堆燃料废料中的长寿命毒物元素,如 Np、Am 和 Cm,应该减少至可接受的水平。并且核废料的最终沉积问题也应显著减少(Koch,1986;Koch 和 Wellum,1991)。目前使用的氧化物燃料基体应该在稍后期间由金属燃料所取代(Koch,1992)。出于各种理由,碳化物和氮化物燃料是不太适合于这一目的的。

4.1.3 文献目录

为提高核研究所涉及实验室之间关于近来(未归类的)研究结果方面的情报交换速度,这里公布大部分"专题报告"和大部分不同程度地以简要或详尽方式出版的季度和年度进展报告。今天,这些报告仍然愈加是有价值的情报来源。在科技图书馆中可以见到的这些报告的缩写词是(本章"符号与缩语表"中已注释过的缩写词,这里注释从略):

AERE

ANL

BMI

CEA

KFA

KFK

CEN-SCK

EIR(1988年始称 PSI)

LA

ORNL

BARC

• p. 208 •

稍后,分别于1974年和1980年,有更多国家FBR先进燃料计划的两个国家日本和印度登上了舞台。此外,这两个国家的活动直接与专门的快堆国际实验室——欧洲超铀元素研究所(卡尔斯鲁厄)的研究有关,而作为JRC成员在先进燃料方面的最初活动则始自60年代。事实上,1970年以后,该国际实验室成为三个欧洲国家快堆计划进行讨论和就他们在先进燃料方面的活动进行联络的非正式场所。最后,一个国家实验室瑞士 Eidgenössisches Iustitut für Reaktorforschung 与欧洲和美国的国家计划合作,开始了用于快堆的碳化物溶胶-凝胶颗粒燃料的研究。

除了上面说明的国家与国际实验室的报告外,先进燃料方面的主要文献大量地分散在国家(像苏联,日本)和国际的核材料科学专业的技术与科学杂志上,这些杂志主要是:

- Journal of Nuclear Materials, Amsterdam, 1959;
- Nuclear Technology, Hinsdale, IL, 1965;
- Nuclear Engineering & Design, Amsterdam.

反映这类核燃料发展历史的更系统的情报来源是评论报告和国际会议文集。后者由ANS和IAEA组织、在维也纳出版为"Thermodynamics of Nuclear Materials"。

1977年ANS Tucson会议专注于先进燃料(主要是碳化物),并给出西欧70年代中期先进燃料计划状况的颇为完整的情况。

对于碳化物、碳-氮化物和氮化物直至1985年的文献的一份非常全面的概括可见Matze的专著"Science of Advanced LMFBR Fuels"(1986a)。在这本书中,作者以固体物理和化学的观点论述了先进燃料,而且还包含了堆外与堆内方面的技术与材料科学。

随着美国由碳化物向金属燃料的重点转变,1986年ANS Tucson会议主要专注于氧化物与金属燃料及包壳材料,文集中关于碳化物仅有一小节篇幅。

关于FBR碳化物和氮化物燃料方面的工作，自1984年以来的情报还来自苏联、日本和印度，这些情报在IAEA技术分组会议文集中可以看到：

- IAEA－TECDOC－352(1985)，
- IAEA－TECDOC－466(1988)，
- IAEA－TECDOC－577(1990)。

至于谈到UN空间堆燃料，其研究进展报道在关于空间核动力系统的AIP年度会议论文集中，参与者有美国的空间核动力研究所、化学和核工程部和新墨西哥大学。这些论文集始自1984年并延续至今。第九次会议论文集已于1993年1月出版。

· p. 209 ·

现有论文中，必定不如Matze(1986a)那样详尽地论述MX型燃料。因为，后者关于MX型燃料的辐照性能和堆内机理方面的性能已着重强调过了，可以作为这类专题论文的补充。但是，应予注意，现有论文却包含了该领域1986－1992年间的研究进展。

最后，应予提到，核燃料仅仅是核反应堆的一小部分。对快堆技术和中子物理方面的良好介绍则由Waltar和Reynolds的专著"Fast Breeder Reactor"(1981)来表述。

4.2 致密燃料的运行情况

4.2.1 燃料循环考虑

快堆的有效运行要求一个闭式的和优化的燃料循环，见图4-1。燃料循环优化的组织是按工业社会的根本能源思想来提供保证的，而核能所起的作用则是在可接受的安全和环境条件下满足长期的能源需求。可以设想两种极端情况：

(a) 存在可裂变材料短缺并因此导致使用快增殖堆生产裂变材料的后果，要求有高的增殖系数及短的物料倍增时间。对于燃料棒，这意味着细燃料棒的高线功率和中等燃耗。

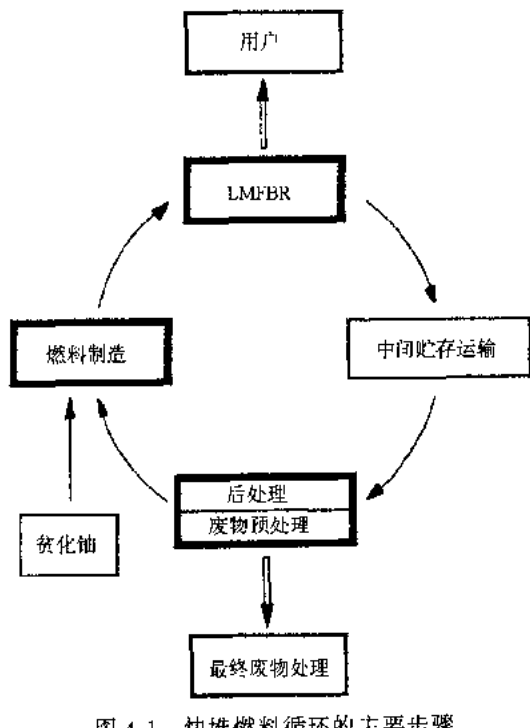


图4-1 快堆燃料循环的主要步骤

(b) 不存在可裂变材料短缺，但要改善燃料循环的经济性。这要求中等的线功率，但要有尽可能高的燃耗和良好的内部增殖。

这样，在这两种极端情况中，快堆及其燃料的运行条件将是非常艰难的，并且图4-1中燃料循环的每个步骤，即燃料制造、燃料技术条件以及细燃料棒概念、反应堆设计、运行条件和后处理的优化将是意见不一的。直到1977年这一期间，所有国家的和国际的快堆计划的总体设想是这样的：前述的情况(a)在核能发展进程中是有充分根据的。随着凤凰、PFR和超凤凰-1

快堆积累的运行经验和80年代美国和欧洲核能情况的戏剧性变化，现在认为前述情况(b)也是有充分根据的。1991年，能够确实地预言，上述结论在进入下一世纪时也是成立的。所以，今后我们必须强调下文中从上述情况(b)得出的主要结论。对这种表述，一个例外是美国NASA的空间堆SP-100使用UN燃料。它不需要燃料循环优化，燃料的运行条件也与陆上固定式动力堆的大不相同。

• p. 210 •

由1960年直至1980年，很难进行关于为了优化图4-1所示的整个燃料循环而强加在下述领域上的条件的讨论，这些领域包括燃料及其制造、燃料棒设计、快堆堆芯设计和后处理。发展的主线取决于氧化物燃料的流行应用和欧洲已建立的PUREX后处理工艺。

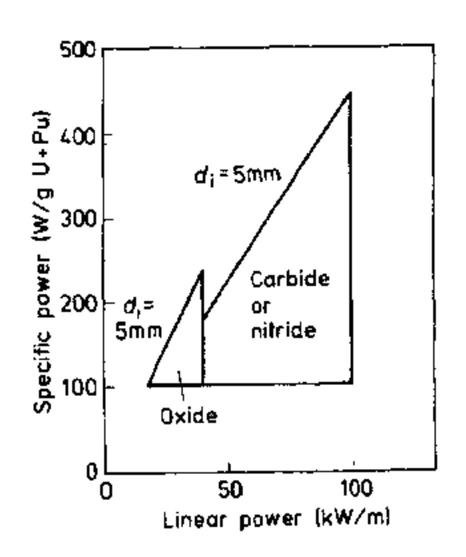


图4-2 氧化物和MX燃料间运行潜力的比较（相当的性能边界条件下）。图中d_i=5.1mm是燃料棒包壳内径。取自Washbour和Scott(1971)

自1984年以来的发展在4.1节后部已予概述。在欧洲，仅仅能够介绍出一个优化了的FBR燃料循环、假如它与现在的氧化物后处理装置相适应的话，事实上同样可以处理混合氧化物燃料。早已知道，关于燃料性能方面，碳化物和氮化物是优于氧化物的，如Washburn和Scott(1971)在图4-2中所示，此外关于较小堆芯设计和较短倍增时间方面也有优点，例如见Noyes等(1979)、Mougniot等(1979)和Barthold等(1977)。1984年，在碳化物和氮化物之间作出了选择，结果选择后者，而不顾MN现有的辐照经验较少这一事实(Bailly，1984；Blank和Bokelund，1984)。

除开其它理由之外，一个重要的理由是，氮化物虽然也有$^{14}N(p,n)^{14}C$反应的缺点，但与碳化物相比，氮化物更好适应于PUREX工艺的首端。在后处理中氮化物的另一优点是其在HNO_3中的良好溶解行为，见图4-3(Bokelund和Glatz，1987)和表4-2。如果将来大规模使用氮化物燃料的话，为了避免后处理中来自出气的$^{14}CO_2$的固化后果，极可能使用有价值的^{15}N。

70年代，还制造了各种碳氮化物$M(C_{1-x}N_x)$、(Richter等，1974)；研究了它们的辐照行为(Matzke和Ronchi，1977；Blank，1977)。但是，当把它们考虑在一个闭式燃料循环系统中时，由于后处理问题，对这些燃料就没什么兴趣了。尽管如此，这种燃料的堆内行为及其与碳化物和氮化物的比较则提供了关于与MX型燃料堆内工作机理有关的有价值的情报。

表4-2 UN、UC和UO_2在363K溶于6M HNO_3时的溶解参数、气体体积和激活能

燃料	样品重量 (g)	溶解时间 (h)	气体体积 (mL/g)					E_a (kJ/mol)
			N_2O	NO	NO_2	CO_2	N_2	
UN	1.478	0.22	23.5	46.8	18.5	0.3	46.8	41.5
UC	1.904	0.65	9.1	127.3	64.8	24.5	—	43.5
UO_2	1.031	3.00	—	52.5	94.4	—	—	95.5

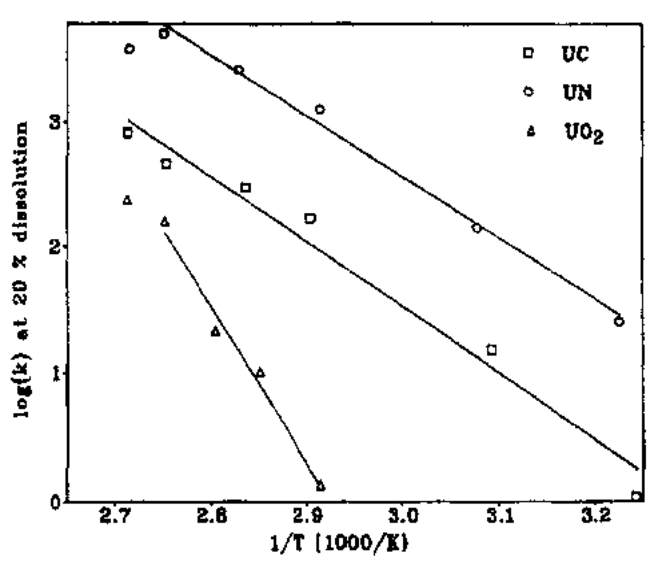


图 4-3　在 6M 硝酸中 20%UN、UC 和 UO_2 溶解时溶解率常数的 Arrhenius 曲线(Bokelund 和 Glatz,1987)

4.2.2　在给定反应堆运行条件下燃料性能的描述与优化

在正常与异常运行条件下,燃料行为的分析和定量描述有两方面的作用:

· p. 211 ·

(i) 在给定的反应堆运行历史中,即在其使用寿期内,预测和控制燃料棒的性能;

(ii) 如果对新的运行条件不得不调整燃料棒性能的话,提示要变化的参数。

假想事故的讨论属于反应堆安全的领域,它超出了本文的范围。反应堆工程的首要兴趣集中在反应堆安全与高效率运行上,以及关心可能影响燃料棒使用寿命的燃料与包壳的几何尺寸、物理与化学上的可能变化。特别是:

· 在规定设计限值内,包壳的几何尺寸、物理与化学稳定性;

· 没有由于燃料-包壳的机械和化学相互作用而能导致包壳破损的包壳内燃料几何变化;

· 燃料的裂变气体释放在给定限值内,以限制包壳内的裂变气体压力;

· 没有可以导致局部反应性变化的棒内可裂变材料再分布问题。

· p. 212 ·

为了考虑这些边界条件,需要一个能定量描述所有有关燃料与包壳的堆内机理的计算机程序。像在所有复杂技术系统中一样,不可能一步就达到希望的燃料棒优化运行和得到其定量描述,因而图 4-4 所示的反馈循环被有效地使用(Blank,1988)。

系统的性能及其对运行条件的响应取决于下述一组参数:

(1) 反应堆运行条件;

(2) 燃料棒设计参数;

(3) 燃料技术条件;

(4) 有关的燃料性能。

其中(1)—(3) 随后讨论,(4) 在 4.4 节讨论。

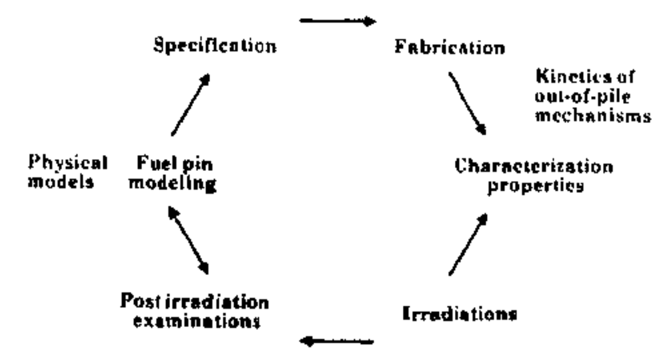


图 4-4 使核燃料发展达到优化的反馈循环

4.2.2.1 *反应堆运行参数*

这些运行参数有：

· 沿燃料棒的冷却剂温度范围；

· 沿燃料棒的线功率(kW/m)变化，它是由局部快中子注量率所规定的；

· 燃耗(at%)；

· 反应堆运行方式(恒定功率或负荷跟踪)。

如图 4-5 所示。前两个参数作为沿燃料棒的 Z 坐标的函数。参数 Ti 和 T_0可以近似地由表 4-3 所给出的各堆的入口和出口温度再加上 $\Delta T \leqslant 20K$ 而得到。如果不同堆的燃料性能要进行比较的话，就应知道这些温度和燃料柱长度；不幸，在这类比较中，所有情况下通常只给出最高线功率 χ_{max}。

直至现在(当然也包括可见的将来)，快堆是以恒定功率运行的，要查明负荷跟踪的影响将需要大量和极详尽的实验数据库，而现在则没有可用的这些数据库。

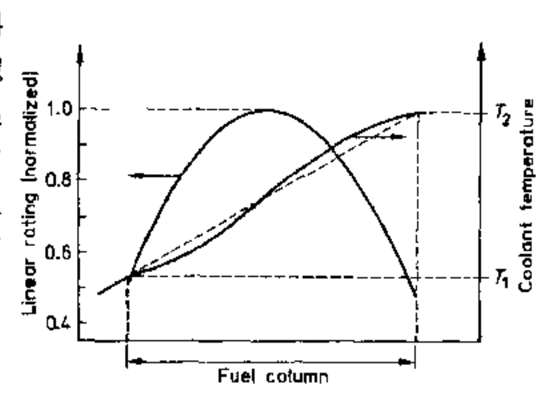


图 4-5 冷却剂温度和线功率沿快堆燃料棒的燃料活性段的变化(示意图)

· p. 213 ·

燃料棒的线功率是由每单位燃料棒长度中的燃料量、燃料棒中的可裂变材料含量和局部的快中子注量率确定的。

由表 4-3 可见，不管“规范的”FBR 其各堆芯设计有什么不同，大体上冷却剂温度都在 570－835K 范围内并均用钠作冷却剂。堆芯部件和不锈钢包壳材料的性能都适合于这一温度范围。燃料棒线功率可在 45－100kW/m 之间变化，这与冷却剂温度一起所导致的燃料温度范围示于图 4 6 中。目前美国研究中的空间快堆(见表 4-3 中最后一行)运行在相当高的锂冷却剂温度下，即在 1270－1530K 之间。这也导致相当高的 UN 燃料运行温度。这样，包壳材料不得不是难熔的金属合金，诸如 W，Ta 或 Nb 以及添加 Mo 和 Zr 的合金。与规范 FBR 相比，线功率和最终的燃料中心与表面的径向温差 $\Delta T_f = T_C - T_s$将低 5－10 倍。

表 4-3　已辐照完或正在辐照 MX 型燃料的快堆

国　家	首　年 满功率	反应堆	冷却剂温度		热功率 ($MW_{热}$)	平均通量[a] (10^{15}n /($cm^2\cdot s$))	L^b (mm)	V_g^c (cm^3)	P_g^d (MPa)
			T_i	T_o					
(A)实验快堆[i]									
美国	1965	EBR-Ⅱ	644	746	62.5	1.6	343	2.4	12.4
美国	1980	FFTF	633	776	400	4.2	914	19.0	4.3
英国	1963	DFR[e]	503	623	60	1.9	304		
法国	1967	RAPSODIE	673	788	40[f]	2.3	322	25.0	12.8
联邦德国	1978	KNK-Ⅱ	633	798	58	1.4	600	16.0	2.6
苏联	1970	BOR 60	603	773	60	2.5	400	7.3	4.0
日本	1983	JOYO-Ⅱ	643	773	100	3.1	400	10.0	
印度	1986	FBTR	653	788	16	2.6	532	19.0	6.0
(B)原型堆[i]									
法国	1974	凤凰	658	833	563	7.2[g]	840	13.0	
英国	1977	PFR	672	833	670	5.0	914	14.0	6.8
苏联	1973	BN350	573	773	1000	4.4	1060	8.0	4.4
苏联	1981	BN600	653	823	1470	4.3	750	20.6	3.1
(C)空间堆[h]									
美国	SP-100	1293	1363			2.4	150	冷却剂锂	

[a]全堆芯平均的注量率；[b]燃料柱长度；[c]气体空腔体积；[d]允许的最大气体压力；[e]注释：该堆入口位于燃料棒顶端；[f] Fortissimo 堆芯；[g]堆芯中央的注量率；[h] Cowan 等(1991)；[i] IAEA(1985)。

4.2.2.2　燃料棒设计参数

在一个给定的快堆中，由堆芯设计而把燃料棒较详细的几何尺寸固定下来了。这些尺寸有燃料活性段长度 L、上下轴向增殖段长度 L_u与裂变气体腔尺寸，见表 4-3。除此之外，燃料种类以及燃料棒横断面中的各种径向尺寸都有一定的选择自由度，只要燃料棒外径与燃料组件相容(燃料组件一般为六角形横截面，它可以被描绘成骨架，其中插满 217 根燃料棒而组装成棒束并由它提供正确的冷却剂流量)。

· p. 214 ·

文献中，以通常给定的先进燃料棒设计参数进行的辐照实验的描述，仅仅涉及燃料棒横截面中燃料的几何尺寸和分布，即：

(1) 包壳外径 D_{cl}；

(2) 包壳厚度 d_{cl}和包壳材料；

(3) 燃料种类；

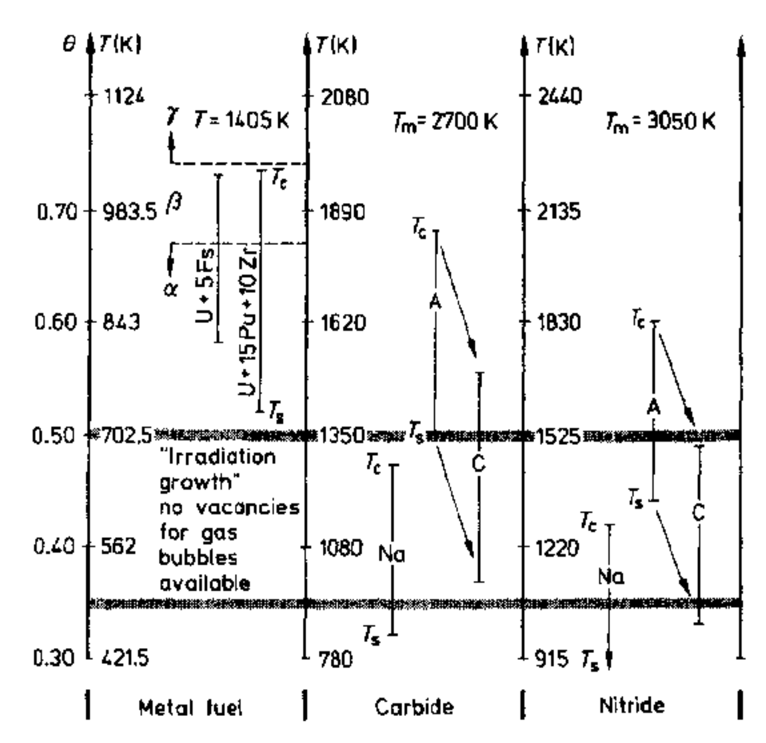


图 4-6 典型的运行温度范围 $\Delta T_f = T_c - T_s$，图中对 Na 和 He 结合的 FBR 的碳化物和氮化物燃料，该 ΔT_f 值范围分别标记以 Na 和 A、C。对 He 结合的燃料，范围 A 为寿期初值，范围 C 为气隙闭合后的情况。为便于比较，还示出金属燃料的运行温度(Blank, 1986)。左侧纵坐标 θ 是转换后的温度，为所有三种燃料所共用。注意：金属燃料运行在 θ>0.5 的温度下

(4) 燃料几何尺寸(芯块半径 a_0，实心或中空芯块，或颗粒燃料)，有

$$D_{cl} - 2d_{cl} = 2(a_0 + \delta_0)$$

式中，δ_0是设计的燃料-包壳初始径向间隙宽度；

(5) 燃料的有效密度，即按 $\pi(a_0+\delta_0)^2$ 面积平均所得燃料密度；

(6) 结合类型(气体 He；液态金属 Na 或 NaK 合金)。

依据这些参数以及燃料棒线功率 χ、冷却剂温度范围 $T_i \leqslant T_{cool} \leqslant T_0$，就决定了燃料运行的裂变率和 T_s(表面温度)至 T_c(中心温度)的温度范围。基于参数(4)和(6)，对于相同的 χ 值，温度 T_s 及温度范围$\{T_s, T_c\}$的高低可以可观地变化，这可由下述关系式推断出来。

• p. 215 •

除了冷却剂和包壳表面间的极小温差 δT 不计之外，沿燃料柱轴向位置 Z 处的燃料表面温度 T_s 由下式给出：

$$T_s \approx T_{cool} + \Delta T_{cl} + \Delta T_\delta \tag{4-1a}$$

其中，

$$\Delta T_{cl} \approx \frac{\chi d_{cl}}{\pi \lambda_{cl}(D_{cl} - d_{cl})} \tag{4-1b}$$

$$\Delta T_\delta = \frac{\chi}{2\pi a_0 h} \tag{4-1c}$$

ΔT_{cl}为包壳壁厚方向上温差和 λ_{cl}为包壳热导率。ΔT_δ 为燃料外表面和包壳内表面间温差

和 h 为燃料与包壳的间隙 δ 中的传热系数。量 T_{cool}和 χ 是轴向位置 Z 的函数。对于致密的陶瓷芯块燃料，其中心温度可用一个简化公式而合理近似地表达，因为与氧化物燃料相比，碳化物和氮化物燃料的热导率相当弱地依赖于温度。如果沿芯块半径方向燃料气孔率没什么变化的话，则可写出

$$\Delta T_f = T_c - T_s \approx \frac{\chi}{4\pi\lambda_{eff}} \tag{4-2}$$

式中，λ_{eff}与平均燃料气孔率有关。方程(4-2)表明，温差 ΔT_f 与芯块柱的直径无关。

影响 T_s 和 ΔT_f 的敏感参数是方程(4-1c)中的传热系数 h 和方程(4-2)中的与燃料气孔率有关的 λ_{eff}。包壳中的温降 ΔT_{cl}，对几乎所有燃料棒来说大致处于 40－90K 范围，但空间堆 SP-100 的燃料棒例外，它的 ΔT_{cl}可以低于 10K。He 结合和 Na 结合情况之间的 ΔT_δ 差别大，因为对于气体和液态金属这两类情况，方程(4-1c)中的 h 差别大。对于 Na 结合情况，能使用方程(4-1b)来计算 ΔT_δ，只要以充 Na 的径向间隙宽度 δ_0 代替 d_{cl}和以 Na 在大约 780K 时的热导率(即 0.070W/(m·K))代替 λ_{cl}就行了。计算结果 ΔT_δ 仅几度，所以方程(4-1a)近似地忽略了此项。另一方面，对 He 结合的燃料棒来说，ΔT_δ 是大的并难于精确计算，因为传热系数 h 极敏感于燃料外表面和包壳内表面间的径向间隙宽度及它们的表面粗糙度。此外，由于辐照期间裂变气体沾污 He 结合层和因芯块破裂及燃料肿胀而改变间隙宽度，间隙性能发生变化。对 He 结合的 MC 和 MN，一个能用于初始径向间隙为 $5\mu m < \delta_0 < 200\mu m$ 的经验关系式是

$$h \approx \frac{a_h + b_h \cdot \chi}{\delta} \tag{4-3}$$

式中，a_h 和 b_h 为经验常数。对 $\chi = 70W/mm$ 和 $\delta = 0.1mm$，就大约得到 $\Delta T_\delta = 500K$。这意味着，对 He 结合的细棒来说，辐照开始时 ΔT_δ 甚至可以大于方程(4-2)中的温差 $T_c - T_s$，并且初始短期内燃料中心温度则能够很容易达到 2100K 或更高。

另一方面，对 Na 结合的细棒来说，ΔT_δ 则很小，加之选用高的芯块密度(即大约为 95%)，方程(4-2)中的 ΔT_f 也是小的。这得到所谓具有极低裂变气体肿胀的"冷燃料"。图 4-6 中，以一个共用的温度标尺 θ 对 He 和 Na 结合的 MC、MN 及金属燃料的燃料温度作了比较，温度 θ 为实际燃料温度除以各自的燃料熔点温度。带字符 Na 的竖线属于 Na 结合的棒，而带字符 A 和 C 的竖线属于 He 结合的棒。字符 A 指寿期初(BOL)，字符 C 指间隙闭合后的温度。当在 4.5 和 4.6 中讨论这些燃料的堆内性能时，我们将返回到图 4-6 中来。图 4-6 给出了碳化物和氮化物的运行温度范围，当然我们必须清楚这些温度下的有关燃料性能。这些将在后面的 4.3 和 4.4 节中讨论。

· p. 217 ·

表 4-4 收集了使用致密陶瓷燃料的较新细棒概念。直至 70 年代末，Na 结合的燃料棒概念被认为是很有吸引力的。因为它的燃料温度低以及下述推测，即燃料与包壳间的大的充 Na 间隙会避免燃料与包壳间的机械相互作用并能补偿燃料肿胀。辐照实验极肯定地证明了这一点(Petty 和 Latimer，1981；Colin 等，1983)，但是，除了某些可能的缺陷("气膜覆盖"，即 Na 结合层因大量裂变气体泡的进入而造成局部传热恶化，或者由芯块碎块更位而导致碎块-包壳机械相互作用)以外，这些燃料棒的制造及其后处理前的预处理被证明是相当费钱的，因此自 80 年代开始，对于致密陶瓷燃料基本上采纳 He 结合的燃料棒

表 4-4　快中子通量中，碳化物与氮化物辐照所用的细燃料棒设计

反应堆	燃料	芯块直径 (mm)	燃料密度 (%)	径向气隙 (mm)	有效密度 (%)	结合	χ_{max} (kW/m)	包壳外径 (mm)	包壳厚度 (mm)	包壳材料	燃耗 F %(原子)	机构或国家	注释	参考文献
RAPSODIE	MN	8.1	93	0.2		Na	130	9.50	0.50		4	TUI[b]	ANP	(1)
	MC	6.54	91.5	0.42		Na	95	8.28	0.45		12	CEA	C_2	(2)
BOR60	MC			0.1—0.3	85	Na	80	6.90	0.40	OX16H15M3G		苏联		(3)
EBR-Ⅱ	MC					Na	104	9.40	0.51	PE16	12	美国	K11(?)	(5)
RAPSODIE	MC	8.3	86	0.1		He	90	9.50	0.50		5	TUI	DHP4.77/90	(6)
KNK-Ⅱ	MC	7.0	85	0.2		He	80	8.50	0.55	1.4970	7	PSB[c]	83/87	(7)
EBR-Ⅱ	MC	8.25	80/87	0.075/0.145	75/82	He	100	9.40	0.51	316(20%冷作)	12	美国	WSA32	(4)
	MC	6.6/6.72	81/87	0.065/0.125	75/81	He	64/71	7.87	0.51	316(20%冷作)	16—20	美国	K7	(5)
BOR60	UC/MC				80	He	65	6.90	0.40		10	苏联		(3)
FFTF	MC	8.23	80	0.075	77	He	91	9.40	0.51	D9	10	美国	AC-3	(8)
PX	MN	5.45	81/84	~0.1	75/78	He	45	6.55	0.45	15/15Ti	>7.5	CEA/TUI	NIMPHE1	(9),(10)
PX	MC/MN	7.15	80/82	~0.1	73/78	He	73	8.50	0.56	15/15Ti		CEA/TUI	NIMPHE2	(11)
DFR	MN	振实	—	—	80	He	130	9.50	0.50		8	TUI	AV3	(1)
FFTF	MC	球形振实	—	—	75/80	He	91	9.40	0.51	D9	10	DOE/PSI	AC-3	(8)

[a] 参考文献：(1)Blank(1977)；(2)Colin 等(1983)；(3)Mazorshin 等(1988)；(4)Levine 等(1981)；(5)Matthews 和 Herbst(1983)；(6)Blank 等(1986)；(7)Geithoff 等(1992)；(8)Alder 等(1989)；(9)Bernard 等(1988)；(10)Prunier 等(1990)；(11)Bernard(1989)。

[b] TUI：Europäisches Institut für Transurane；

[c] PSB：Projekt schneller Bruter(卡尔斯鲁厄)。

概念。

表 4-4 收集了有限的燃料棒设计，它们用在了碳化物和氮化物的快中子注量率辐照中，这些燃料用碳热还原氧化物的方法制造。选定它们多少带有随意性：

(a) 按照它们在某些 FBR 计划起到的或仍要起的作用；

(b) 按照在关于以 Na 和 He 结合的碳化物和氮化物燃料的堆内机理的更详细分析中所起的作用。

最近(本文写作中)的混合式碳化物和氮化物辐照是在 1989 年于凤凰堆中开始的。设计参数代表流行趋势：He 结合，用省钱的工艺制造芯块燃料，有效密度近 75%，稳定的芯块密度差不多是 80%，以及大约 70kW/m 的中等线功率以得到高燃耗，见表 4-5。

4.2.2.3 燃料技术条件

优化的核燃料技术条件是反馈循环的结果，见图 4-4。

除了芯块几何尺寸(或颗粒尺寸)之外，燃料技术条件定量给出燃料材料的同位素和化学成分及其组织，给出允许偏差规定值。表 4-5 给出一例。主要参数说明如下。

表 4-5 优化致密陶瓷燃料的细棒设计和运行条件

结　合	He	
包　壳	低肿胀，防渗碳，与后处理工艺相容	
细棒直径(mm)	8.5—9.5	
包壳厚度(mm)	≈0.5	
有效密度(%)	≤80	
最高线功率(kW/m)	<75	
最高燃耗(at%)	>12	
优化致密燃料的化学成分		
	MC	MN
Pu/(U+Pu)	≈0.2	
氧(wt%)	<0.01	<0.01
碳(wt%)	5.08—5.65[a]	<0.01
气孔(%)[b]	15—20	

[a]相当于(5—10)vol%的 M_2C_3；[b]稳定的，抗堆内致密化。

· p. 218 ·

(a) 钚含量和同位素成分技术要求

燃料中钚含量基本上固定在重金属量的(15—30)wt%范围内。由铀同位素成分(质量数 235，238，……)和钚同位素成分(质量数 239，240，241，……)，堆芯中子谱和燃料棒

达到其规定功率的堆芯尺寸，来控制精确的计算值。

(b) 化学成分

X/M 比($X=C,N,O;M=U_{1-x}Pu_x$)决定燃料是化学计量成分的或是含第二相的。对 X/M>1，为较高价的碳化物或氮化物，甚或为 MO_2。X/M<1 情况是要严格避免的，因为这意味着存在自由态金属。用碳还原 UO_2和 PuO_2方法制造碳化物和氮化物，这样必定含有一定量的氧。这敏感地依赖于制造工艺细节情况，见 4.3.2.5 节。自 60 年代以来，在研制稳定化的即低肿胀的 MX 型燃料中，对允许氧含量作出规定起到了明显的作用。

在 70 年代后半期，通常仅仅认为，如果氧含量大于约 0.05%，则降低碳化物、碳氮化物和大概还有氮化物燃料的堆内稳定性。氮化物燃料中的允许氧含量的限值可以多少高些，但直至 1991 年对此尚无明确规定。其它可能的大多数杂质，如果保持足以低于 0.005%，就不是关键性的。特别是有来自 U 和 Pu 处理工艺的 Na，Si，Cl 和 F。

(c) 燃料组织(晶粒尺寸和气孔率)及其稳定性

在常规制造工艺中出现的晶粒尺寸通常在>5μm 和 20μm 之间。较大的晶粒尺寸给出较好的燃料组织热稳定性和导致较低的裂变气体释放。燃料气孔率是极重要的参数并在判断 MX 燃料的燃耗潜力当中总是起关键作用的，如在上面 4.1 节所述。只要规定的气孔率低于或落在(8－12)%范围，则所呈现出的堆内稳定性就不是一个严重问题。随着近来对燃耗要求提高到 15at%以上，规定的燃料气孔率也提高到 15%甚或 20%。1980 年以前，这类 MX 型燃料难得被考虑，而事实上这类多孔型陶瓷构成一类新型核燃料，如果这种高气孔率对整个燃耗范围上肿胀的补偿仍然有效的话，那么就必须连同考虑这类核燃料的烧结动力学和初始堆内行为，见 4.3.3 和 4.5.3.1 节。

· p. 219 ·

4.3 晶体结构、相图和燃料制造

4.3.1 晶体结构、相图和蒸汽压

4.3.1.1 引言

已反复收集和评价过碳化物和氮化物核燃料的晶体结构、相图、蒸汽压和化学热力学方面的数据。最近的汇编是由第 2 章作者 Matzke(1986a)完成的。该论文中可看到一份完整的参考文献清单。因此，这里仅仅归纳出对于初步了解碳化物和氮化物燃料的性质和堆内性能是必需的那些数据。

在表 4-6 所收集的报告、文章和评论中，可选择找到有关二元、三元、四元系和含有裂变产物和过渡金属的多相系的热力学数据及相平衡。

4.3.1.2 晶体结构

表 4-7 收集了碳化物和氮化物的晶体结构、晶格参数和熔化或分解温度。论及杂质和裂变产物原子的点缺陷和空间要求方面时，有关 UC 和 UN 的晶格几何构造的详细讨论

在 4.4.2 节给出。

表 4-6　关于核碳化物和氮化物所选择的文献

系　　统	主	题[a]			参 考 文 献
U—C,Pu—C	P	TF	TDF	PE	Holley 等(1984)
U—C—O,Pu—C—O					
U—Pu—C—O	P		TDF	PE	Potter(1972)
U—N	P	TF	TDF		Tagawa(1974)
U—N	P		TDF		Holley 和 Kleykamp(1981)
U—Pu—N	P			PE	Potter(1973)
U—C—O,Pu—C—O	P			PE	
U—C—N,Pu—C—N	P			PE	
U—N—O,Pu—N—O	P			PE	Potter 和 Spear(1980)
U—C—N,Pu—C—N	P			PE	
U—Pu—C—N—O				PE	Potter(1976)
Ac—T—C	P				
Ac—T—N	P				Holleck(1975)
U—T—C	P				
Pu—T—C	P				Holleck(1984)
U—Pu—C—f.p.	P			PE	Homes 和 Potter(1975)
U—Pu—C—f.p.			TDF	PE	
U—Pu—N—f.p.			TDF	PE	
U—N,Pu—N	P		TDF		
U—C,Pu—C	P		TDF		Fee 和 Johson(1975)

[a]略语:P——相图;TF——热函数;PE——相平衡;TDF——热力学函数;f.p.——裂变产物;Ac——锕系元素;T——过渡金属.

· p.220 ·

4.3.1.3　碳化物和碳氧化物相图

一碳化铀相(见图 4-7)是 LMFBR 混合碳化物燃料$(U,Pu)C_{1\pm x}$的基础。它的下述三个性质主要地决定了它的制造中的行为、物理性质和辐照性能:

(a) 在 $T>1400K$ 时,一碳化物单相域 $UC_{1\pm x}$的宽度$\pm x$ 随温度升高而增大;

(b) 在三元单相域 $UC_{1\pm x-y}O_y$有大的氧溶解度,见图 4-8;

(c) 在 UC 和 UN 间为完全固溶。

而且,由于 U—C 系和 Pu—C 系间的部分相似性,这些性质将被转入到三元一碳化

物相(U,Pu)C_{1+x}中去，(U,Pu)C_{1+x}即为所要求的FBR碳化物燃料成分。最终，用UO_{2+x}和PuO_2的碳还原法制造出碳化物燃料，但一定量氧将残留在一碳化物相中，这与制造工艺的细节有关。因此，除了U—C,Pu—C和U—Pu—C相图外，有必要得到关于它们扩展到相应的碳氧化物系方面的资料数据。为建立这些难熔陶瓷相图的实验，需要在关于样品制备、热处理和分析方面作精心的和耗时的工作，部分原因是这些系相当复杂，同时甚至需要在相当高的温度下长时间退火以达到平衡。

表4-7 U和Pu的碳化物和氮化物晶体结构、晶格参数和熔化或分解温度

相	结构	晶格参数 (nm)	熔化或分解温度(K)	注释[a]
UC	NaCl	0.4961	2780	m
U_2C_3	Pu_2C_3,b.c.c.	0.80899	2100	Pd
α-UC_2	CaC_2	0.351207	1790	
	正方晶系	$c/a=1.702$	2051	Pd
β-UC_2	f.c.c.	0.5488	2038	
			2720	m
PuC_{1-x}	NaCl	0.4968	1875	Pd
Pu_2C_3	Pu_2C_3,b.c.c.	0.8131	2285	Pd
PuC_2	CaC_2	0.363	1933	
	四方晶系	$c/a=1.6788$	2500	m
$(U_{0.8}Pu_{0.2})C$		0.4963	2700	s
$(U_{0.8}Pu_{0.2})_2C_3$			2540	s
UN	NaCl	0.4889	3120	m,2.5bar N_2
α-U_2N_{3x}	Mn_2O_3	1.0685	1440	d
β U_2N_{3-x}	La_2O_3	0.3696	1070	
	六方晶系	$c/a=1.580$	1620	d,1bar N_2
$U-U_{1.75}$	CaF_2	0.531	~700	d,1bar N_2
PuN	NaCl	0.49049	2843	d,1bar N_2
$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$		0.4891	3053	d,1bar N_2

[a]略语：m——熔点；S——凝固线温度；Pd——包晶分解；d——分解.

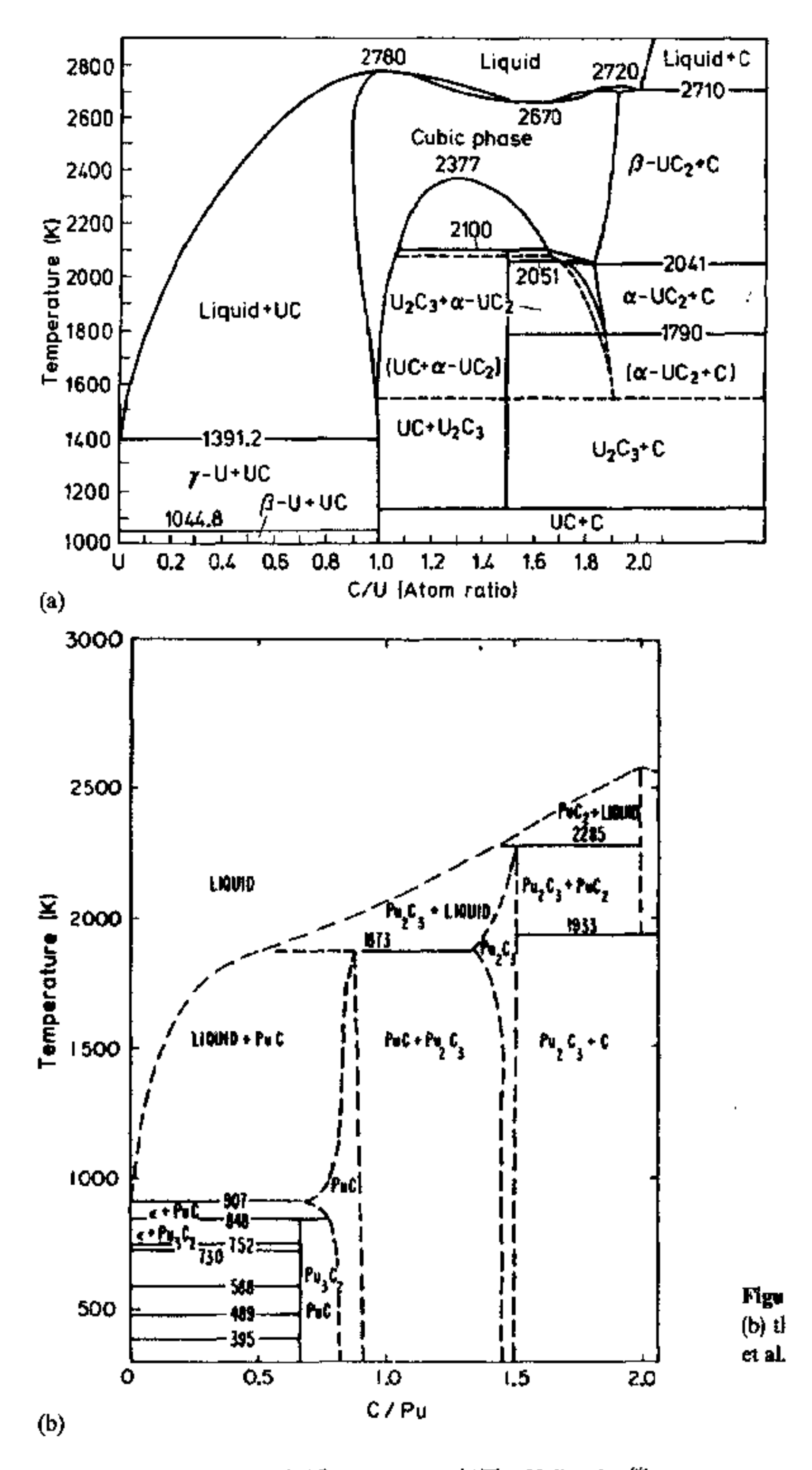


图 4-7 (a) U—C 相图，(b) Pu—C 相图，(Holley Jr. 等，1984)

(A)二元系 U—C 和 Pu—C

图 4.7(a)的 UC 相，在 $T<1400$K 时为线化合物，但在 $T>1400$K 时首先在次化学计

量测得到一加宽相域，而大约1900K时立方相朝着超化学计量测拓宽，直至在$T\geqslant2377$K拓宽至$0.90\leqslant C/U\leqslant2.0$范围。对于在温度$T\geqslant2000$K时超化学计量$MC_{1+x}$芯块制造(烧结)，这有两个影响：(i)随着C/U比增大，自扩散变得较慢，见4.4.3节；(ii)在$C/U>1.0$的单相域迅速冷下来时，过剩的碳就沉淀为UC_2而不是U_2C_3，因为前者的相具有非常类似于一碳化物的NaCl结构，而复杂的三碳化二铀的成核需要有晶格缺陷，例如像由堆运行初期时的辐照损伤所提供的晶格缺陷。

如图4-7(b)所示，一碳化钚是一种缺碳的相，如果这种相与氧发生反应，首先非金属的亚点阵的碳空位被氧所填满(Potter，1967)。与UC不一样，一碳化钚在1873K已经分解为液态Pu和饱和的碳和倍半碳化物。与U_2C_3大不相同，Pu_2C_3相有一定的宽度，特别是在PuC_{1-x}发生分解的1873K的包晶反应等温线上。倍半碳化物在2285K才发生包晶分解因而比它的铀相似物更为稳定。

• p. 223 •

一碳化钚只在缺碳成分时才是稳定的这一事实，在若干其它过渡金属的一碳化物中也有许多相似之处，这类一碳化物如TiC和VC，例如见Storms(1967)，de Novion和Maurice(1978)，de Novion(1982)。如果忽略这些化合物在低温下的空位有序化和点阵原子向邻近空位的轻微位移这类细节，那么对4.4.2节所简述的MX型燃料，PuC_{1-x}的次化学计量就可以理解为是NaCl结构共价晶格模型的几何幅度。简单地说，由于八面体的碳原子尺寸太大而使得稳定的化学计量的NaCl型PuC不能存在，因为Pu—Pu间距将变得

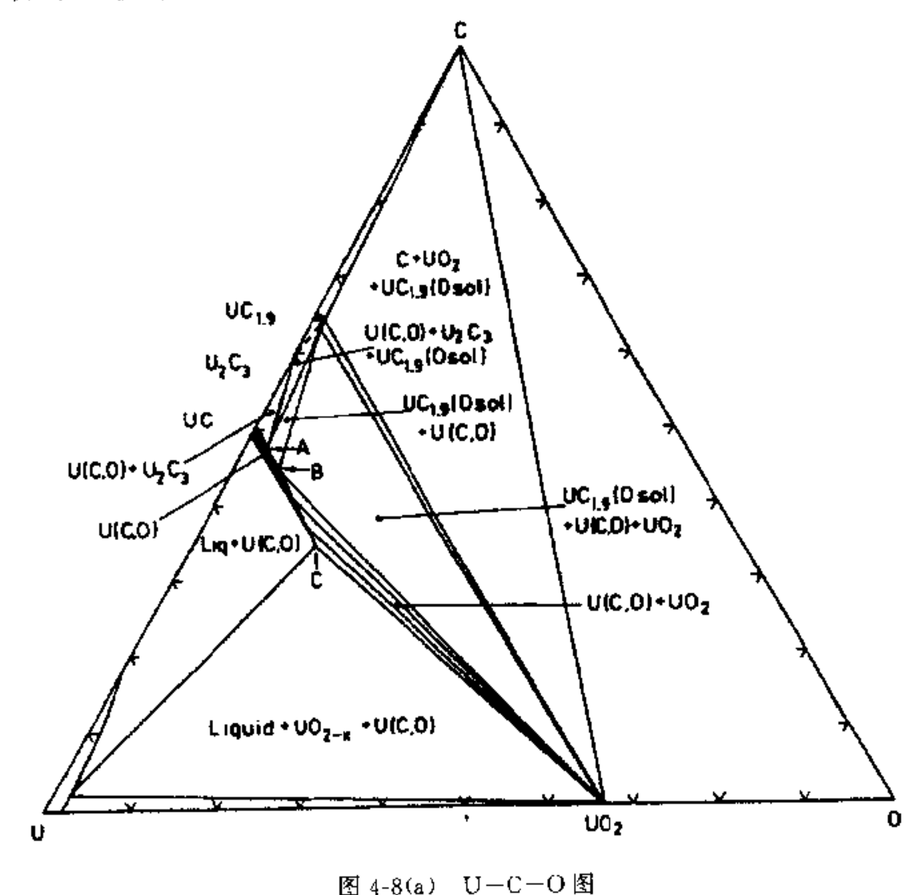


图4-8(a) U—C—O图

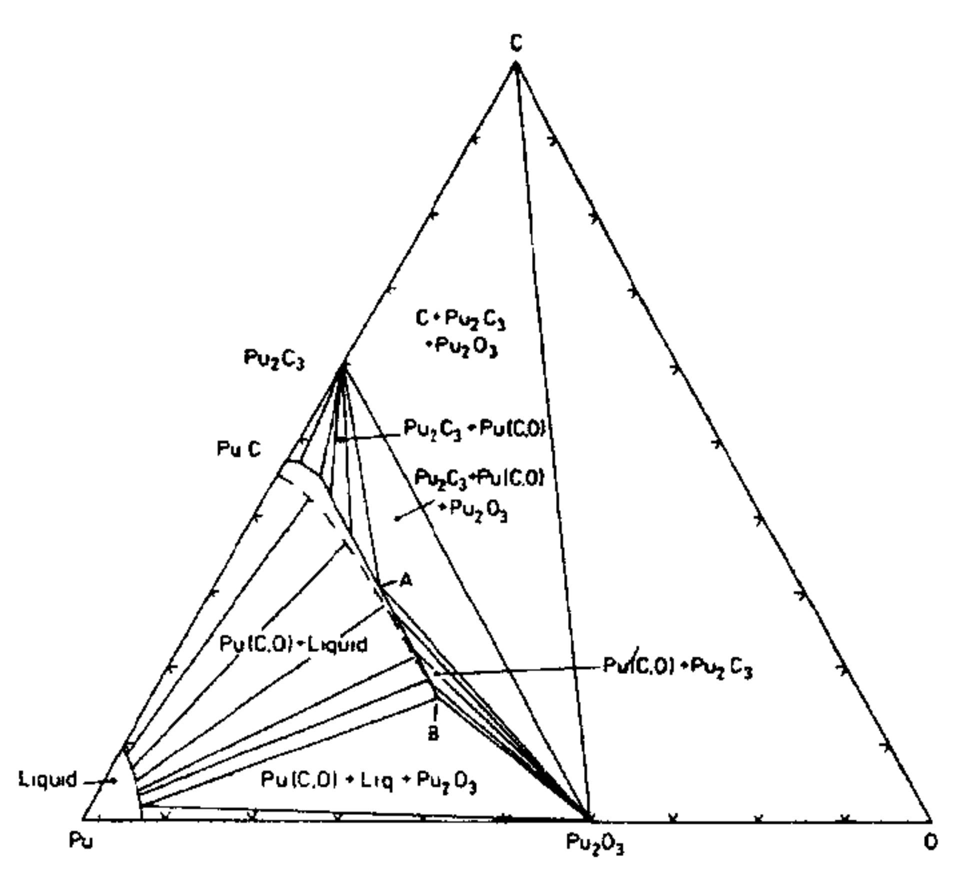


图 4-8(b) Pu—C—O 图(Potter 和 Spear,1980)

极大,而 Pu—Pu 对结合的贡献将变得极弱。通过保持 PuC_{1-x}的次化学计量,Pu—Pu 间距保持足够小而且相稳定性提高,即通过碳亚点阵上空位的扰动而引起熵的一个附加扰动项,使其自由能减少。

(B) 三元系 U—C—O 和 Pu—C—O

有大量的关于三元系 U—C—O 方面的文献,它们已由 Holleck 和 Kleykamp(1987)所收集。基于在 U—C—O 系方面的早期工作,已经评价过 U—C—O 和 Pu—C—O 的相关系并且由 Potter(1967,1972,1976)和后来的 Besman 与 Lindemer(1982)、Besman(1983)的贡献一起证明了热化学是适用的。相图见图 4-8(a)和(b)。

• p.224 •

除了这两个三元系和相关的四元系 U—Pu—C—O 是碳化物、也是氮化物燃料工业制造的基础这一事实之外,较密切关注这些三元系还有第二个原因。碳化物和氮化物中残留的氧或故意添加的合金元素氧可观地影响这些燃料的输运性质,即其晶格扩散(见 4.4.3 节)、热导率和电导率(见 4.4.7 节)以及热稳定性。这反映在具有低氧含量(<0.1%)和高氧含量(≥0.1%~0.5%,甚至更高)的碳化物(和氮化物)燃料间辐照性能的差别上。氧使晶体晶格的稳定性变弱,并因而加剧所有类型的堆外和堆内的晶格扩散,像重结构和气体释放。

直到近来的 70 年代,特别是在欧洲,MX 型燃料中含百分之零点几的氧被认为是可以允许的,以避开很高的制造温度和减少损失到炉子中去的钚。因此,在 70 年代,许多性

质的测定（扩散，热导率等）都是“用工业方式生产的”碳化物和氮化物进行的（例如见4.4.3节）。同时，当有了少量有用的辐照经验时，碳氧化物就被认作是一种有潜力的FBR燃料，以降低碳化物的碳活性并因而减轻来自碳化物燃料的碳迁移所造成的不锈钢包壳脆化的倾向。

图4-7(a)中对$T>1400$K下加宽的一碳化物相域，导致图4-8(a)的一种一碳氧化物相域，该相域在2000K时以合成物$UC_{1-y_c}O_{y_c}$于点C终结，这里$y_c\approx0.35$。在该相域中，不得不认为合成物一碳氧化物有两个变量x和y：$U(C,O)=UC_{1\pm x-y}O_y$。次化学计量的U(C,O)与液态铀处于平衡状态。在超化学计量侧，点A、B和C分别标明U(C,O)与U_2C_3，$UC_{1.9}$和UO_2的两相边界。$UC_{1.9}$为氧饱和相。

• p. 225 •

必须清楚U(C,O)相的晶格参数，以作为含氧杂质的混合(U,Pu)C的晶格参数基础。在图4-9上部，它们主要覆盖UC－UO费伽(Vegard)线以上的左侧阴影区。UO作为一种整体的相是不稳定的，但发现它作为铀金属相表面膜存在(Rundle等，1948)。费伽线上方阴影区的U(C,O)相的晶格参数是由Potter(1972)对该似二元系的计算得出的。与金属处于平衡态的U(C,O)的晶格参数取自Anselin等(1964)，其氧含量≤0.8%。对摩尔含量>10%的UO，UO－UC费伽线粗略指出与金属的相界上或靠近该相界处的合成物的晶格参数。对摩尔含量≤10%情况，晶格参数为费伽线以下值。与高碳化物处于平衡的U(C,O)的晶格参数为阴影区的上界值。在U－C－O系的热化学分析中(Potter，1972；Potter和Spear，1980)，按正规溶解模型处理UC－UO合金，则需要－84kJ/mol的相互反应能，这样，该合金系是不理想的。同理，在热化学分析对UC－UN系给出同样的化学反应能(Tamaki等，1985)的情况下，除了次化学计量$UC_{1-y}O_y$($0\leqslant y\leqslant0.35$)的晶格参数外，可能还有一个偏离费伽线的正偏差。为考虑这些晶格参数的变动，必须假定出U－C－O系中碳和氧的共价晶体半径(见4.4.2.2节，表4-11)。

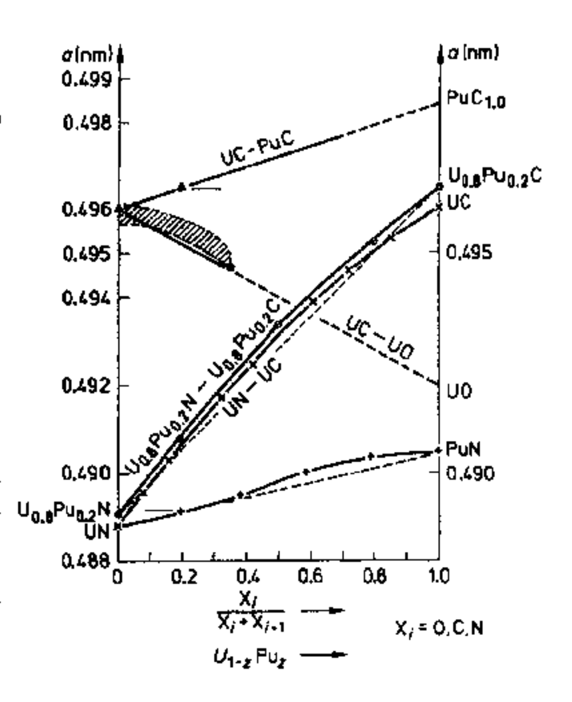
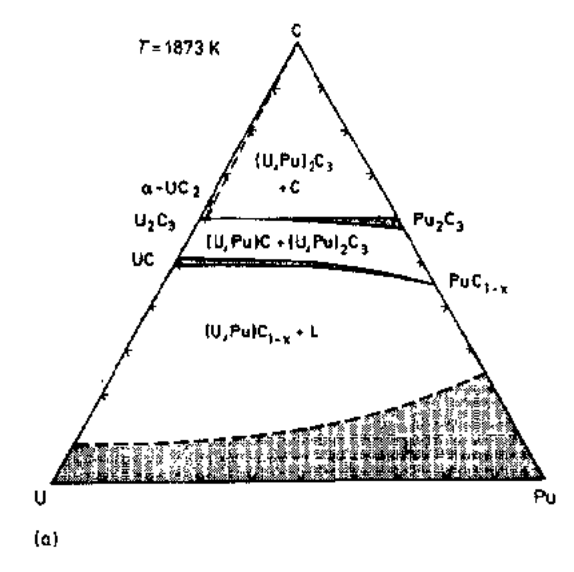


图4-9 依据表4-7晶格参数，U和Pu的伪二元系一碳化物、一碳氧化物、一氮碳化物和一氮化物合金的晶格参数

由Besson等(1965)和Morlevat(1966)研究了沿着这种成分范围的熔化行为。在与UO_2，UC_2处于平衡态的碳氧化物和UO_2间的系线上的共晶体，位于碳氧化物成分和UO_2之间间距的0.48处[图4-8(a)]，其熔点为$T\approx2520$K，而作为比较，UC为2780K。

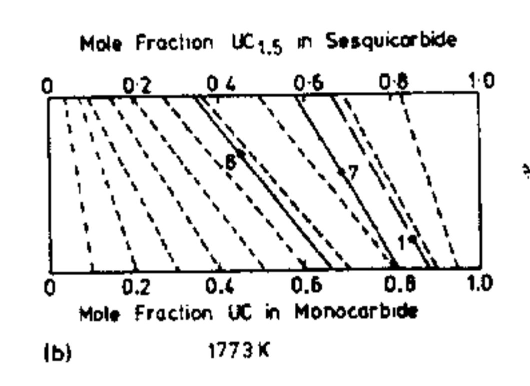
在Pu－C－O系中[见图4-8(b)]，与U－C－O系最关切的差别是氧在PuC_{1-x}相中有高得多的溶解度，扩大到67mol%。Pu(C,O)相分析由Potter(1967)用于确立或证明假想相$PuC_{1.0}$和PuO的晶格参数(见4.4.2.1节表4-11)。关于点缺陷、非化学计量、缺陷有



序化和相关的锕系元素 MX 结构的物理性质问题方面的文献已由 Matzke(1986a)处理过了。

(C) 三元系 U－Pu－C

图 4-10(a)示出 1873K 下相图的一个等温截面，该温度是刚低于 Pu_2C_3包晶分解的反应等温线。在两个同结构相 UC－PuC 和 U_2C_3－Pu_2C_3间存在着完全固溶度。对 FBR 燃料，关心的成分主要是在$(U_{1-z}Pu_z)C_{1+x}$范围，其中 $0.15\leqslant z\leqslant 2.5$。这些混合碳化物由一碳化物和 5vol%－15vol%倍半碳化物的两相结构组成。一碳化物具有类似 UC 的行为，这意味着，在直至 $z\approx 0.7$ 的情



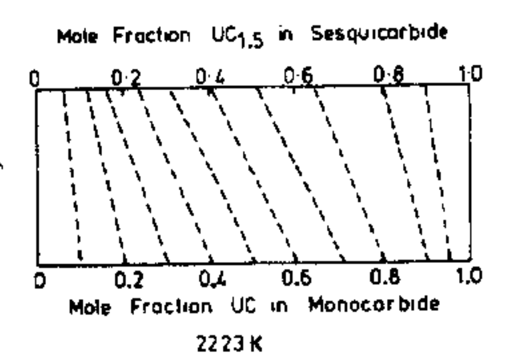


图 4-10 (a)1870K 的 U－Pu－C 相图(Holleck，1975)。(b)由 Browning 等计算得出的 U－Pu－C 系中 MC 和 M_2C_3间分别在 1773K 和 2223K 时的 Pu 偏析。带数据的点为实验结果

况下对混合碳化物 $U_{1-z}Pu_zC$ 无影响。反之，PuC_{1-x}在 1873K 下的低熔点温度使 $U_{0.8}Pu_{0.2}C$ 的凝固线降低，即由 UC 的同成分熔点温度 2780K 降至大约 2700K(Stahl 和 Strasser，1964)。出于热力学原因，该凝固线温度比由 Reavis 等(1970)得到的相当低的值(2600K)似乎要高些。

• p. 226 •

三元系和更多元系的一个特性是偏析效应。此即邻近于图 4-10a 的一碳化物相的双相域 MC＋{U，Pu}和 MC＋$(U,Pu)_2C_3$中，双相中每一相的 Pu 含量是不同的。在图 4-10b 中，示出由 Browning 等(1976)计算得出的 MC 和 $MC_{1.5}$(倍半碳化物)间在 1773K 及 2223K 时的偏析。表 4-8 给出四种温度下的一些选定值。我们发现，偏析效应随温度升高而减轻。不幸的是，在混合的 U，Pu 两相燃料 MC＋M_2C_3的制造中，倍半碳化物中总是富集 Pu。

最后，如果存在小量的倍半碳化物或金属相，就不得不在 UC－PuC 固溶体的晶格参数测量中考虑偏析。强烈偏离费伽定律能暗示出这种偏析效应。在这方面，可以以 UC 和假想 PuC 晶格参数两者之间的费伽定律为依据，来考虑由 UC 直至 70mol%PuC 的 UC－PuC 固溶体的晶格参数，见图 4-9。

表 4-8　U－Pu－C 系中，含一碳化物的两相域的一些偏析值

T (K)	MC 中的 PuC (mol%)	$MC_{1.5}$中的 $PuC_{1.5}$ (mol%)	Pu/(U+Pu) (at%)
1200	20	53	—
1470	50	88	—
1800	20	40	85
2220	50	69	—

纯 UC 和 PuC 合金的晶格参数则遵守关于$(U_{1-z}Pu_z)C_{1.0}$的关系式(Potter，1976)：

$a(z)(\text{Å})=(4.9605\pm2)\pm z(0.0235)\pm1,0\leqslant z\leqslant0.7$

· p. 227 ·

有时，当快中子动力堆和原型 LMFBR 使用非浓缩铀(与此相反，较小的快中子试验堆使用高富集^{235}U 的铀，以得到必需的高中子通量)和裂变近于仅仅发生在钚原子中时，在来自这些动力堆的燃料棒的辐照分析中，为了解释结构细节，这些效应就必须予以考虑。

(D) U－Pu－C－O 系的四元燃料合成物

在用碳还原氧化物法制备的、$0.15\leqslant z\leqslant0.2$ 的混合碳化物$(U_{1-z}Pu_z)C_{1+x}$中，氧总是作为杂质存在的。所以，需要知道氧对于钚在一碳氧化物相和倍半碳化物两者之间偏析的影响方面的一些知识。四元系是由 Potter(1970，1972，1976)确定下来的，他研究出关于这种相平衡图的一种计算模型。计算指出，如果氧越来越多地取代了一碳化物中的碳，那么一碳化物和倍半碳化物之间的 Pu/(U+Pu)比的差别就减小。对于氧浓度大于 1.2wt%(18mol%MO)情况，一碳氧化物就开始与倍半碳化物和氧化物处于平衡状态中。Potter 计算出 1200K 时三相的下述近似平衡组分：

$$U_{0.85}Pu_{0.15}C_{0.82}O_{0.18}+U_{0.70}Pu_{0.3}C_{1.5}+U_{0.10}Pu_{0.90}O_{1.55}$$

这指出倍半碳化物和氧化物分别比一碳化物有较高的和高得多的 Pu 含量。

这些碳化物燃料中出现的第五种成分是氮，因此，制造状态 MX 型燃料的正确表征是一个复杂的任务。首先，它需要确定同位素 U 和 Pu 的组分，以及分析 C、N、O 和金属杂质。其次，必须说明全部相、晶粒尺寸和气孔的含量与尺寸分布。Matzke(1986a)在论文中提出了关于所有这些分析的相当详细的方法描述。

4.3.1.4　氮化物和碳氮化物相图

就像碳化物核燃料的基本相是 UC 一样，氮化物燃料的基本相是 UN。UN 的有关性质与 UC 有许多不同：

(a) 同成分熔点比 UC 甚至要高些，见表 4-7；

(b) 在 1400K 时，纯 UN 中存在一个相当窄的相宽度，大约 $0.99<N/U<1.0+\delta$；

(c) 在>1400K 时，不存在高氮化物，这种高氮化物在 $p\leqslant1bar$ N_2时是稳定的；

(d) 有少量氧(≈0.065%)的溶解度且与 UC 有完全固溶度；

(e) 当由 UN+{U}横越 UN 单相到 $UN+U_2N_3$时，氮平衡在发生戏剧性的变化，见

4.3.1.5 节图 4-16。

结果，与碳化物相比，对于氮化物，其二元系、三元系直至 U—Pu—N—C—O 多元系相关相的关系式要较简单些。然而，与碳化物相比，为达到相平衡需要更高的制造和热处理温度。

(A) 二元系 U—N 和 Pu—N

• p. 228 •

对于示于图 4-11 中的二元 U—N 相图，存在几种类似的见解(Tagawa，1974；Potter，1976；Holleck 和 Kleykamp，1981)。对于 UN 基核燃料，组分范围 1.50≤N/U<2.00 中的微小差别几乎没什么关系。他们仅仅注意到 N/U≥1.50 时三种高氮化物的精确组分及对压力、温度的依赖关系。在图 4-11 中，Tagawa 的见解在 1.50≤N/U≤1.8 范围中以倾斜的点划线表示出来，它粗略指出在 1 bar 氮气压力时三种相的温度限。这三种相是：六面体 β-U_2N_{3-x}(La_2O_3结构)，0.02≤x≤0.1；b.c.c. α-U_2N_3相，1.54≤N/U≤1.73；在 N/U>1.73 时，由 α-U_2N_3变成的 CaF_2型相 UN_{2-x}。由六面体 β-U_2N_{3-x}转变为 UN_{2-x}的相序与在 Pu—O，Ce—O 系等中所见到的是类似的。这就使我们联想到，在共价氮化物相结构与相当的氧化物相结构之间有着密切的相互联系，见 4.4.2.1 节讨论。

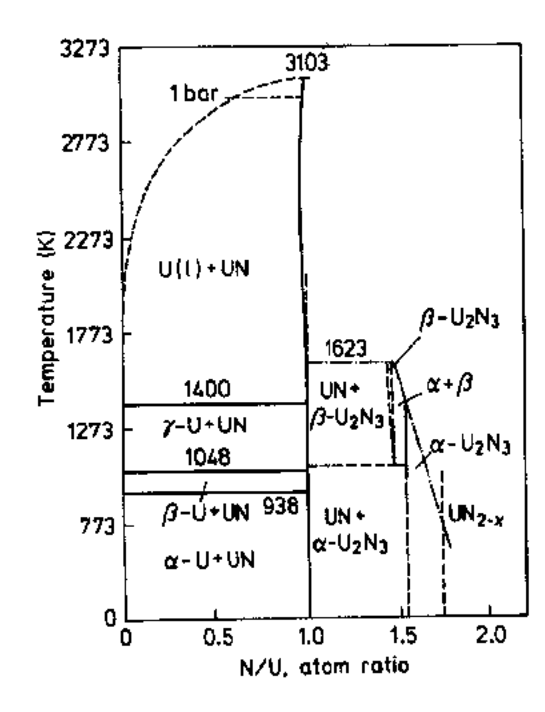


图 4-11 U—N 相图(Tagawa，1974)

甚至在 T>1600K 时，在低杂质氮化物(金属杂质≤0.05%和同样量的氧)中，UN 相域似乎也仅仅扩展到 0.995≤N/U≤1.0 范围(Benz 和 Hutchinson，1970；Hoenig，1971)。Tennery 等(1970)发现，在 2373K 温度下分别在 2.3×10^{-2}Pa 和 1.5×10^{5}Pa 氮气压力下烧结 2h 的 UN 芯块的晶格参数差别很小(前者 a=0.488991nm，后者 a=0.488904nm)，氧杂质近于 0.05%。然而，似乎金属杂质能可观地拓宽 UN 单相域，见 4.4.3.4 节。在一给定温度变化下，由液态 U+UN 相界穿越 UN 相而达到 $UN+UN_{1.5}$相界的平衡氮压力要增大若干数量级，见图 4-16。

如上所述，对于燃料行为而言是很少关注高氮化物的，但是制造中则必须给予考虑。通常在 1bar 氮+8%氢的气氛中用氧化物的碳还原法而最终生成氮化物之后，或在氮气氛、T≥2020K 下氮化物粉末烧结之后，带有开气孔的一氮化物芯块只能在 N_2压力减至低值(例如，用惰性气体，如 Ar 代替 N_2+H_2，或用低真空方法)后冷却至室温。否则，由于不致密的倍半氮化物的生成，固体芯块将碎裂。表 4-7 中 U—N 系的相晶格参数是由 Potter(1976)选定的。仅有的 UN 参数是由 Muromura 和 Tagawa(1979)援引的。

Pu—N 系只有一种化合物，即一氮化物 PuN，见表 4-7。在 1bar 氮气压力下，它对应的熔点温度为 2843K。

• p. 229 •

(B) U－N－O 和 U－N－C 系

在这里，主要对用 UO_2 和 PuO_2 的碳还原法制造氮化物这些体系感兴趣，因为由于 UN 和混合(U,Pu)N 中氧和碳杂质的存在而可能出现第二相。

Potter 和 Spear(1980)评价了三元系 U－N－O，见分别为 1350K 和 1500K 的相图[图 4-12(a)，(b)]。近来，Delvoye(1988)研究了氧在 UN 和 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 中的溶解度。含 0.1%－0.4%氧的 UN 芯块在 1bar N_2＋8%H_2 气氛中退火 15－17h。它们的组分处在两相域 UN＋α 中，α＝$U(N,O)_{2-y}$，见图 4-12(b)(在无氮气氛中加热 UN 和 UO_2，并不导致生成一种氮氧化物相)。在冷却中，$U(N,O)_{2-y}$ 相在大约 1400K 分解为 UN 和化学计量的 UO_2。用陶瓷金相法推断 UO_2 的存在量，然后折算到对零含量 UO_2 的样品的总氧量，得出 UN 中的氧溶解度为 0.065%。

• p. 230 •

反复分析过三元系 U－C－N。由 Potter 和 Spear(1980)及 Tamaki 等(1985)评价了该三元系。各作者间的差异归因于这样的事实，即在制备伪二元系 UN－UC 固溶体中难于获得相的平衡。当由 UC 或者 UN 开始合金化时，就得到不同的结果。超过图 4-12c 中 B 点范围，UN 和 UC 表明有(C＋N)/U＝1.0 的完全的相互固溶度。因为 UN 的磁(有序)化对 $UC_{1-x}N_x$ 的低温磁性质是关注的，并且把 $UC_{1-x}N_x$ 合金看作是混合型铀-钚的碳氮化物燃料的基础。伪二元系一碳氮化物固溶体的晶格参数示出相对于费伽定律的正偏差，指出其非理想行为(Leitnaker 等，1969；Cordfunke，1975)。在针对碳和氧杂质修正了这些实验数据之后，Potter 和 Spear 发现，两组数据良好一致并给出 UC－UN 固溶体的一种晶格参数与组分关系式，该关系式已用于计算图 4-9 所示出晶格参数。

已进行了几次蒸汽压测定和分析了该合金系的热力学，以便把规范固溶模型中的相互影响的参数定量化。Tamaki 等(1985)得到这一参数为－84kJ/mol。

一个有趣的现象是，大约含 30mol%UC 的 $UC_{1-x}N_x$ 合金有绝对最高的熔化温度 T_m ≈3180K，见图 4-12d(Benz，1969；Lorenzelli 等，1970)。这使我们联想到，该组分或接近该组分的碳氮化合物核燃料将表现出显著的堆外和堆内稳定性，确实也是这种情况，见 4.6 节。自 80 年代开始，由于预料到的碳氮化物燃料在溶解与后处理中的难度，已对这类燃料失去了兴趣。然而，仍呈现这种可能性，即在特殊应用中将使用这种最稳定的碳氮化物组分。

(C) U－Pu－N 系和 U－Pu－N－O 系

用钚替换 UN 中 15%－20%的铀原子就得到这种氮化物核燃料，这是于 80 年代初提出来的，以在将来优化的快堆燃料循环中用这种核燃料替代碳化物燃料，见 4.1.2 节。这类混合型氮化物仍高度地具有上面本节开始处所列出的 UN 的性质。此外，三元系的一个重要性质是 UN 和 PuN 间的完全固溶度。Tennery 和 Bomar(1971)测定了它们的晶格参数，Delvoye(1988)和 Arai 等(1989b)则给出 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 的另外数据。而且，纯 UN 的晶格参数比由 Tennery 和 Bomar、Cordfunke(1975)给出的要小些。在由 UN 到大约($U_{0.6}Pu_{0.4}$)N 范围上，很明显，晶格参数偏离费伽定律情况非常轻微，但超过 $U_{0.6}Pu_{0.4}$ 这一组分时就有显著的正偏差，见图 4-9。

• p. 231 •

Holleck(1975)和 Potter(1976)分别提出了三元系相图 U－Pu－N 的计算模型。他们模型的差异在于当 α 和 β 相的倍半氮化物处于平衡态时 $U_{1-z}Pu_zN$ 的量多少上。

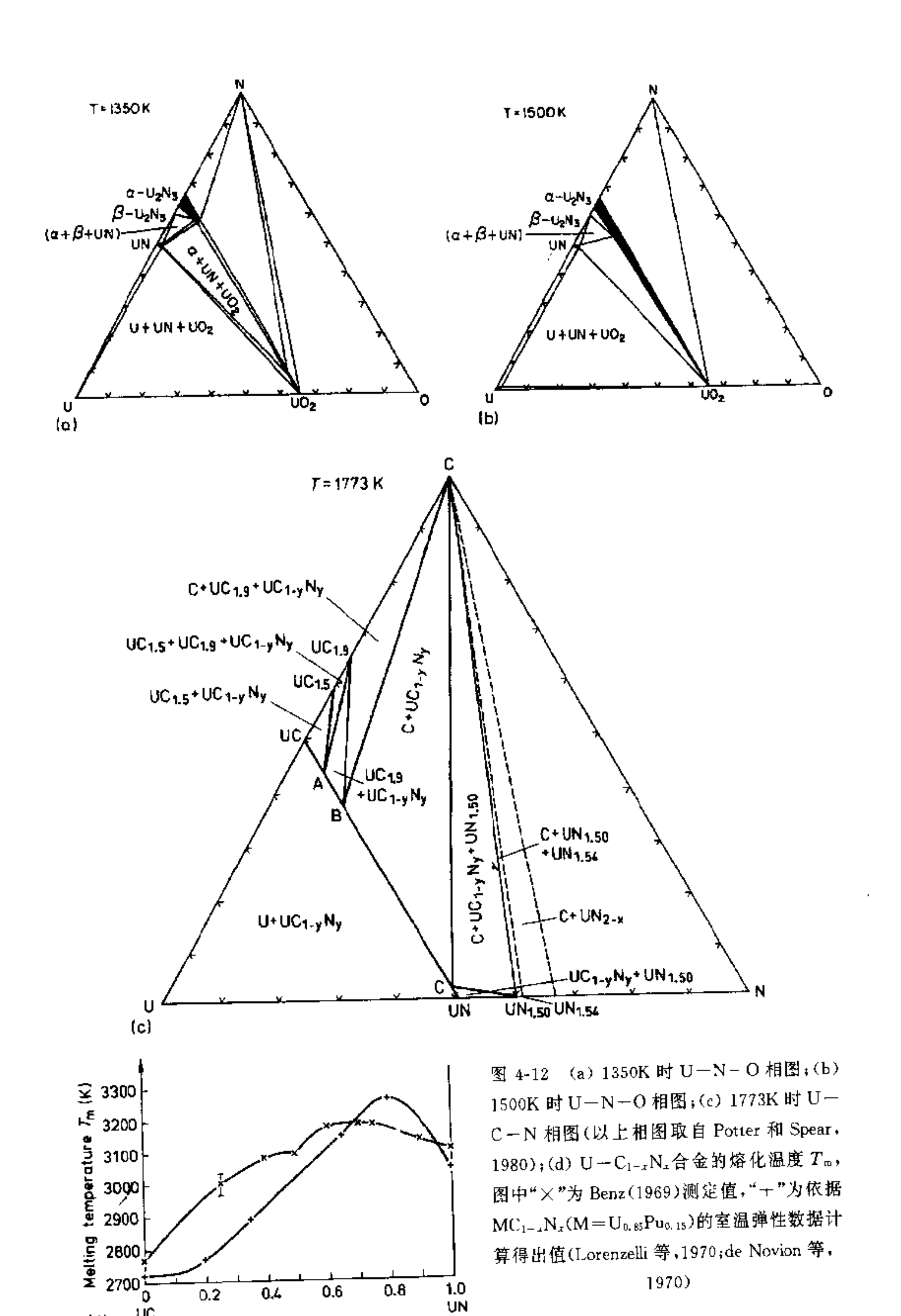


图 4-12 (a) 1350K 时 U—N—O 相图；(b) 1500K 时 U—N—O 相图；(c) 1773K 时 U—C—N 相图(以上相图取自 Potter 和 Spear，1980)；(d) U—$C_{1-x}N_x$合金的熔化温度 T_m，图中“×”为 Benz(1969)测定值，“+”为依据 $M(C_{1-x}N_x(M=U_{0.85}Pu_{0.15})$的室温弹性数据计算得出值(Lorenzelli 等，1970；de Novion 等，1970)

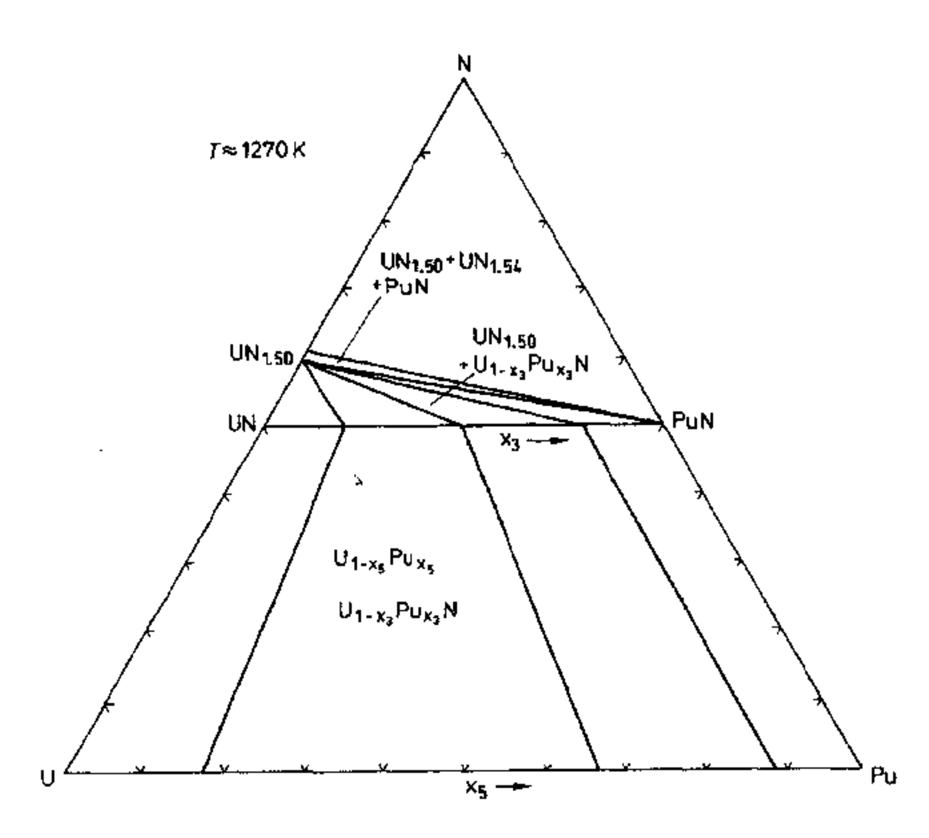


图 4-13　U—Pu—N 图(Potter,1976),$T\approx1270\mathrm{K}$

对于混合型氮化物制造工艺优化所关心的是,知道一氮化物能吸收并固溶的氧量和可能的氧氮化物相的组分。以前 Auselin(1963)已发现,固溶体中氧含量>0.38%,并已指出,高氮氧化物与 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 一起存在。Delvoye(1988)使用如同用在 U—N—O 系中的方法,重新确定了这种混合型氮化物组成中的氧溶解度值为~0.09%。他证明了,在 1bar 氮气、1870K 下,存在与 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 处于平衡状态的氮氧化物。冷却过程中,氮氧化物分解为 $MN_{1.5+x}$和 MO_2。用电子探针微区分析所确定出的这些相的钚含量大约为 10%。

Delvoye(1988)和 Arai 等(1989)都观察到,低氧杂质含量的混合型一氮化物中,在晶格参数与氧含量之间不能得到明确的相互关系。相反,混合型一氮化物的晶格参数却随碳含量的存在而明显地变大(Arai 等,1989b),如图 4-9 所预期的那样。

• p. 232 •

(D) 碳氮化物 U—Pu—C—N

铀和钚的碳氮化物有着在 UN,UC,PuN 和 PuC 间存在完全固溶体的特点。图 4-9 示出 $(U_{0.8}Pu_{0.2})(C_{1-x}N_x)$型碳氮化物的晶格参数的变化情况。费伽线的正偏差比 U—C—N 系中的要小。有一种单相的并尽管在最高线功率 125kW/m 下仍表现出良好堆内稳定性的快堆燃料,这种燃料的组分是 $U_{0.8}Pu_{0.2}C_{0.5}N_{0.5}$其杂质水平为:总金属约 0.055%,氧≤0.1%。在该最高线功率下包壳渗碳是最严重的(Blank,1977;Matzke,1986a,第 5 章)。由于预期的后处理问题,对于使用碳氮化物作为核燃料现在似乎很少感兴趣了。

4.3.1.5　*蒸汽压和蒸发*

核燃料各组成成分的蒸汽压,对在给定运行条件下的燃料各组成成分和裂变产物的

可能径向再分布有直接影响。图 4-14 至图 4-18 示出了各种一碳化物和一氮化物的各种组成成分的几种选出的蒸汽压数据。当他们能由努森(Knudsew)蒸发率测量结果进行推理并初步用于热动力学计算的情况下，他们给出一个封闭系统中在平衡状态下的压力-温度关系的概观。出于实用目的，即了解运行条件下的燃料行为，他们仅给出关于燃料预期蒸发行为的初步表示。

具有相当小燃料体积的一个封闭的核燃料棒，由于其中心线温度 1470K≪1970K 和包壳内表面温度约 970K，所以不能把燃料棒看作是一个封闭系统。靠近燃料中心处蒸发出来的可冷凝的蒸汽物质，将顺着温度梯度方向通过开气孔而迁移并在燃料较冷部分冷凝。它们甚至可经由存在的径向裂纹而达到包壳上。这样，具有最高平衡压的汽化物质将首先从燃料中心开始贫化。

• p. 233 •

直到目前为止，关于三元系 U－Pu－C 的评价尚未给出一组包括蒸汽压的一致热力学数据。图 4-14 和图 4-15 分别示出混合型一碳化物相和倍半碳化物相的计算出的分压、还有少量实验 P 值同 $1/T$ 的关系曲线。它们指出，合金系中钚具有最高的分压。这就对如下现象给予了解释，即在辐照后的混合型碳化物燃料棒中观察到的钚转向燃料外围的重新分布，主要是由在径向温度梯度方向上的蒸发-冷凝机理造成的，只要辐照时中心温度达到 1900K 或更高温度，而不考虑它是芯块或是颗粒燃料。

• p. 234 •

图 4-16 和图 4-17 分别给出 UN 和$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ 的实验分压值。图 4-16 证明，当达到恒定的温度时，由与液态铀处于平衡的 UN 穿越很窄的一氮化物相域到与倍半氮化物处于平衡的 UN，N_2分压发生巨大变化。这一事实使得所有的 UN 性质研究都敏感于 N_2分

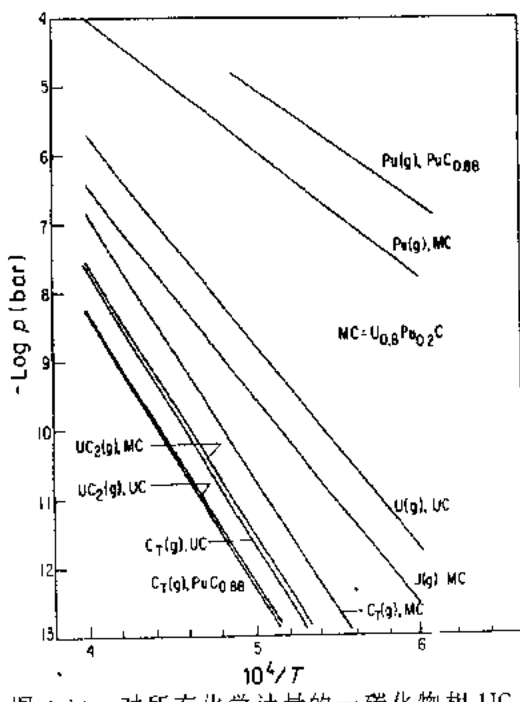


图 4-14 对所有化学计量的一碳化物相 UC，$(U_{0.8}Pu_{0.2})C$ 和 $PuC_{0.88}$，计算出的带有U，Pu 和碳的物质蒸汽压与温度的关系(Tetenbaum 等，1975)

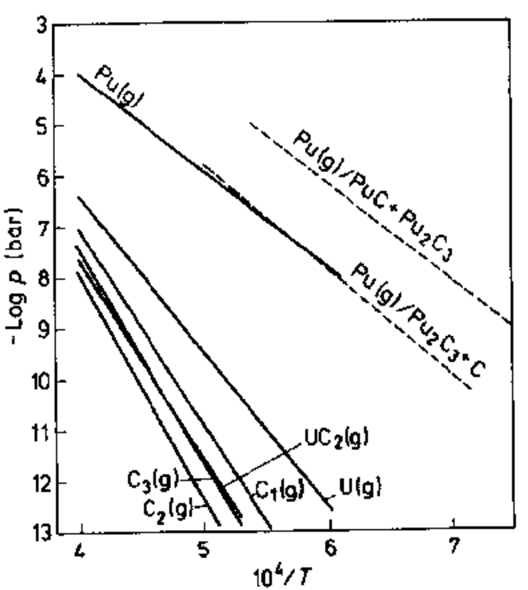


图 4-15 对倍半碳化物相$(U_{0.8},Pu_{0.2})_2C_3$，计算出的带有 U，Pu 和碳的物质蒸汽压(Tetenbaum，1975)。作为比较，图中虚线示出在 Pu_2C_3相在富碳和富 PuC 界上的实验得出的 Pu 压力(Olson 和 Mulford，1968)

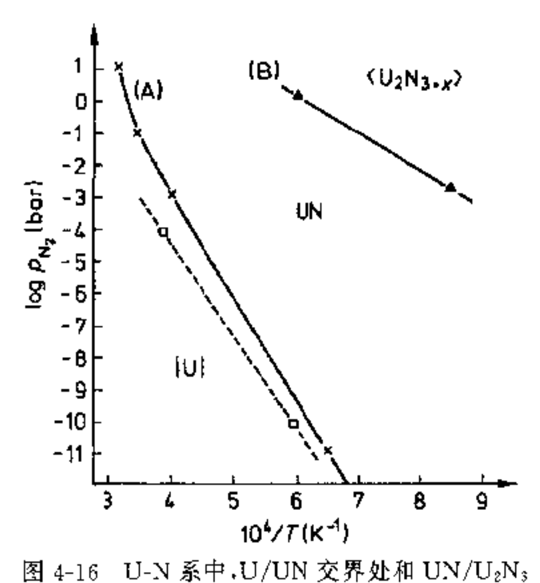


图 4-16　U-N 系中，U/UN 交界处和 UN/U_2N_3 交界处的氮气压力。曲线(A)：$UN \rightleftharpoons U+\frac{1}{2}N_2$；曲线(B)：$U_2N_3 \rightleftharpoons 2UN+\frac{1}{2}(1+x)N_2$。虚线表示 U 压力[Tagawa(1974)]

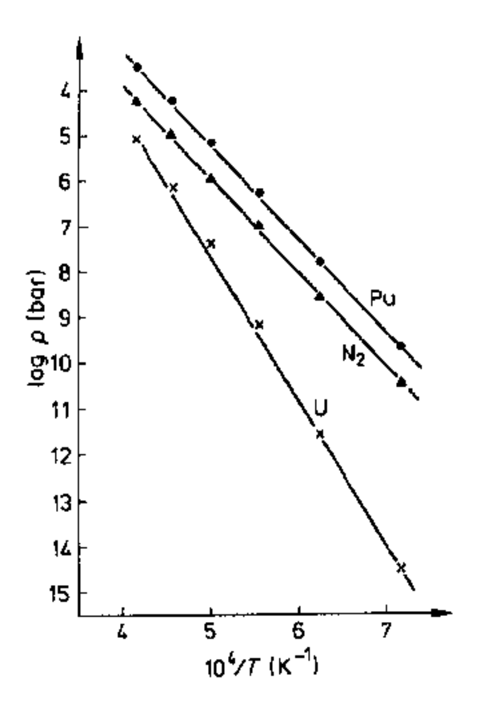


图 4-17　$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ 的 U、Pu 和 N_2的平衡压(Alexander 等，1970)

压，因此在这样的 N_2分压下进行了关于扩散的测定，如 4.4.3 节中所示。关于混合的一氮化物钚的分压，图 4-17 表明它与图 4-14 中混合的一碳化物钚的分压情况相似，在所有气态物质中，钚的分压是最高的。比较图 4-14 与图 4-17 看出，两种情况中钚的分压是同一数量级。这意味着，混合型氮化物中的钚也产生转向燃料外围的重新分布。图 4-18 给出对三元系 U－Pu－N 计算出的分压例子，该三元系中钚浓度 Pu/(U＋Pu)＝0.2，这是混合型 LMFBR 燃料的一种典型钚浓度。

在<2070K 温度的非平衡状态(如在动态真空中)下，UN 同成分地蒸发，即不形成液态铀(Alexander 等，1969；Benz 和 Hutchinson，1970)。在≥2070K 温度下，氮比铀蒸发得快并在样品表面形成液态铀(Alexander 等，1969)。然而辐照时，液态形成温度将至少比上述引用的实验室值低 100K。

4.3.2　非氧化物陶瓷核燃料的制造

4.3.2.1　引言

目前所提出的碳化物和氮化物燃料的制造方法是以当今核燃料所用的氧化物工艺为基础的。确实，选择混合型氮化物作为法国快增殖堆计划的一种未来候选燃料的理由之一就是，氧化物生产线的工艺或设备只需很少变化就能制造氮化物(Bailly 等，1988)。目前所用的方法基本上是氧化物的碳热还原方法，随之以破碎和球磨还原产物，然后进行最终芯块的压制与烧结。

在一个类似的方法中，50 年代初期这种研究开始时，所选用的早期制造方法是以当时十分了解的金属燃料为基础的。尝试的主要方法是加热(弧熔)铀金属与石墨直接反应，或者金属粉末与甲烷直接反应。也尝试了氧化物的碳热还原法，由于上述理由，该法已开

始占优势。

• p. 235 •

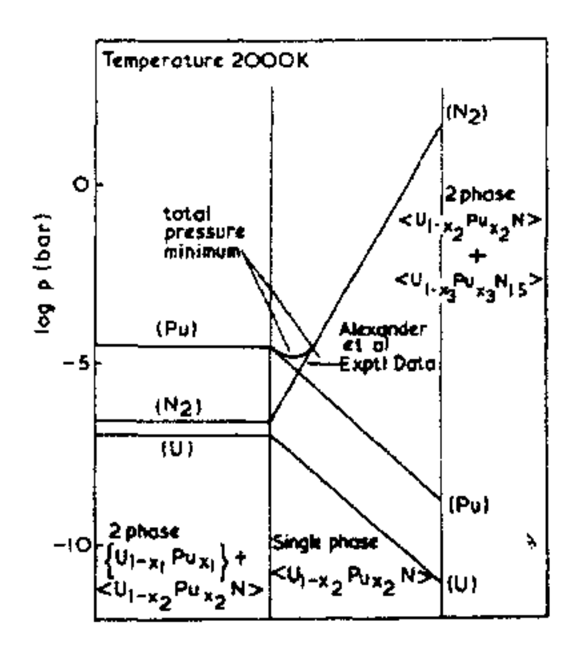


图 4-13 对 Pu/(U+Pu)=0.2 的 U-Pu-N 系，计算出的 2000K 时 U，Pu 和 N_2 压力(Potter, 1973)

对于钚或铀-钚的碳化物或氮化物的生产，必须采取额外的预防措施以保护与这种 α 有毒材料接触的操作者和装置，特别从工艺规模来说，必须对工序与设备的布置和规模作出重大让步，以适应于防护措施。这也适用于处理和贮存裂变材料时的临界安全问题。但不在这里对这些方面作深入研究，除非它们影响到工艺本身的选择。

下面描述的工艺和制造方法是根据生产规模而言的，其规模范围是从几克或更少材料的小实验室研究，经由较大规模实验室生产，后者依赖于手套箱"生产线"技术，生产量为几百克材料，每批大约制造 10 根试验燃料棒。在 Los Alamos (LA)的装置中达到了每天制造 1000 个碳化物芯块(10 根试验燃料棒)的半生产工艺状态(Matthews 和 Herbst，1983)。该项工作随之达到每批氮化铀 2.5kg 规模(Blair 等，1989)。用于生产 FBTR 的含钚高达 70%的碳化物燃料芯块的印度装置，其生产能力为每天 1kg(Ganguly 等，1986)。

4.3.2.2 生产碳化物和氮化物的基本方法

铀和铀钚的碳化物

由于碳化物燃料的良好增殖性质和热性能，早期就把它看作是一种快增殖堆的有吸引力的燃料。在制造方面以及堆内行为的了解方面，碳化物燃料是研究得最深入的一种候选陶瓷燃料。如在 4.2.2.2 节解释的那样，有两种主要的碳化物芯块类型：用于钠结合燃料棒的致密芯块(典型值为 98%TD)和用于氦结合燃料棒的欠致密芯块(80%－85% TD)。在颗粒燃料类型方面也做了一些工作，最值得注意的是球形颗粒填实概念(Alder 等，1988)。

用细粉末状铀与石墨直接反应方法能生成碳化铀

$$U + C \rightarrow UC \quad (1)$$

或者与甲烷反应，如

$$U + CH_4 \rightarrow UC + 2H_2 \quad (2)$$

例如，使用能产生钮扣、球状或棒状 UC 的电弧浇铸炉方法进行生产。

也曾试图走氢化物路线，即在氢气中 470－870K 间温度循环以生产出细粉状氢化铀，有利于改善与碳的反应。这些产品是一种具有良好纯度(低氧)的典型大晶粒材料，并可以进一步弄细以生产单晶或极低杂质含量(大约 0.009%O_2和 0.003%金属杂质)的材料(Routbort，1971)。

Matzke(1986a)报道，将近60年代末时，欧洲和美国流行用熔铸法生产高密度UC，生产能力达到了每年几吨。

由于经济上的原因和碳热还原法与商用氧化物工艺相近，1974年前后认定碳热还原法是合适的，它逐渐占了上风并成为欧洲、美国和日本已深入研究了的用以生产碳化物和氮化物的方法。

• p. 236 •

碳热还原法的最简单方式就是，氧化铀或氧化铀与氧化钚混合物在流动氩气或真空中于1870K左右和碳黑或石墨反应

$$UO_2 + PuO_2 + 3C \rightarrow (U,Pu)C + 2CO_2 \tag{3}$$

为控制最终产品化学计量(比方说，15%倍半碳化物M_2C_3)所需的技术水平使得反应变得较为复杂，况且还要考虑原始粉末带来的过剩氧量(原始粉末可以是UO_{2+x}或U_3O_8)。在这种情况中，过剩氧先以CO_2形式除去，并在更高温度下化学计量氧与其余碳反应而伴随以生成CO(图4-19)

$$\begin{aligned}(1-z)UO_{2+x} + zPuO_2 + \left[3 + n + \frac{1}{2}x(1-z)\right]C \\ \rightarrow (1-2n)(U_{1-z}Pu_z)C + n(U_{1-z}Pu_z)_2C_3 + 2CO \\ + \frac{1}{2}x(1-z)CO_2\end{aligned} \tag{4}$$

碳化物的碳热还原生产流程的问题之一是由室温下碳化物化学计量窄域引出的，这就需要精心地把稍超化学剂量(最多15%M_2C_3)作为目标，以避免生成金属夹杂和改善堆内行为。由于需要有高活性的氧化物粉末作为原始材料，这些原始材料还能在贮存和操作过程中氧化，这使得为保证最终产品的正确化学计量而需要填加到混合物中的碳量变得难于判断。反应率还与粉末的活性有关。这样，反应后残留在碳化物中自由碳和氧量可能是大的(百分之零点几量级)。1975年后，这一问题或多或少地促使下述方面处于控制之下，即原始材料的精心分析、运行环境(系统中惰性气体纯度)和严格管理的反应工艺，以

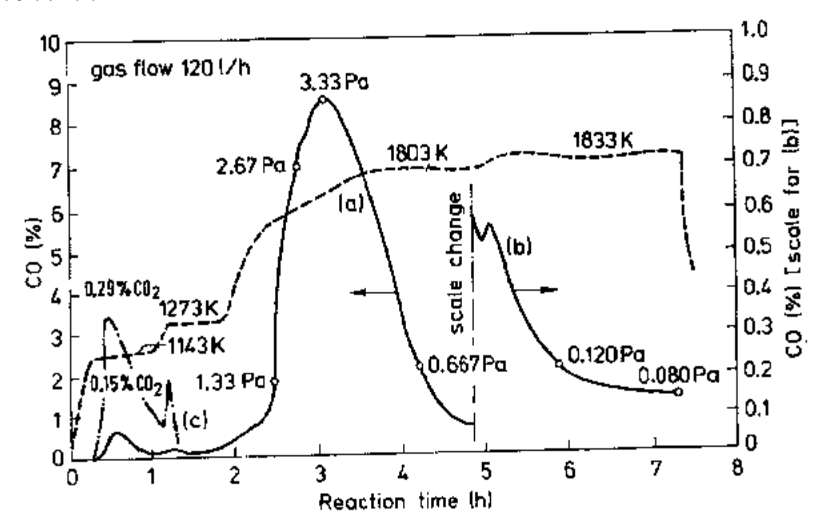


图4-19 碳与PuO_2和U_3O_8混合物的碳热还原反应中，放气的典型例子(a)、(b)为CO放气曲线，(c)为CO_2放气曲线(Richter，1976)。虚线所示曲线表示反应温度

致于在大批量的情况下，按重量能够得到量值约为(0.036±0.0095)%的O_2杂质与按化学计量计算所得碳量的5.03±0.03%的碳杂质(Matthews 和 Herbst，1983)。到70年代中期，欧洲倾向于接受多少高些的氧杂质含量(0.1%－0.3%)，部分原因是试图减少M_2C_3量和把包壳渗碳减至最轻程度，或者甚至达到产生谓之“碳氧化物”的程度，这种“碳氧化物”含0.9%－1.5%氧，以减轻包壳腐蚀(Bagley 等，1977；Suzuki 等，1983)。

完成还原的实际过程是，把UO_{2+x}－PuO_2和碳黑或石墨球磨成粉末并混合起来，紧接着压成薄的(3—5mm 厚)压块，然后把这些压块放到流动的氩、氮气中或真空中，在1770－1870K 温度(典型值)下停留4－6h。选择压块在真空下还是惰性气体中进行反应，特别取决于设备的经验。真空允许采用较低反应温度并有效除去生成之CO气体。然而，由于高蒸汽压而能使Pu损失1%以上。惰性气氛的采用有助于减少Pu损失，例如，还原中CO分压要增至1.33－133Pa之间，而试验中通常采用高活性粉末对把Pu损失降低至0.2%－1%也有贡献。

铀和铀钚的氮化物

· p. 237 ·

氮化物燃料也是早期FBR的候选燃料之一，其制造流程的研究紧随碳化物之后。在70年代和80年代初期，除卡尔斯鲁厄欧洲超铀元素研究所外，碳化物方面的工作是占主导地位的，该研究所则还进行了碳氮化物燃料的研究工作。80年代中期，氮化物方面的工作得以加速，这是因为法国对氮化物在工业规模上的制造和后处理潜力表现出强烈兴趣，以及美国则是对用于空间动力堆的高温堆燃料感兴趣。

与碳化物所走的路子相似，在60年代，UN是由金属铀在1170K的N_2或NH_3中氮化生产出来的，或在氮气中电弧熔炼金属铀生产出来。使用U电极以避免由钨电极沾污，并使用高压N_2气(20bar)。还能采用氢化物流程，即在670－870K的H_2中氢化金属铀，以得到高活性粉末，然后把这种粉末放到1070K的N_2气中。这是一种放热反应，氮化必须在良好控制的温度循环中缓慢地完成(Tennery 等，1971)。如Matzke(1986a)所报道的，除碳热还原法以外，其它实验室感兴趣的工艺包括以液态(U，Sn)开始的氯化物或氟化物的处理，或者使用等离子体炉生产。还介绍了由碳还原工艺生产的氧碳氮化物的范围。

用于铀和铀钚的氮化物生产的标准碳热还原工艺仿效前面描述过的碳化物生产流程，外加流动氮于高温(1870－2200K)条件下反应。简化的方程是

$$UO_2 + 2C + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow UN + 2CO \tag{5}$$

已证明该反应发生于两个阶段，首先生成MC，然后MC与氮反应生成氮化物。这里，再把UO_2和PuO_2粉末与碳黑混合并预压制成坯块，然后在惰性气体流中加热，可采纳的一个时序实例是：N_2气中7h，最终达到1773K；N_2+H_2气中，在1773K保持8h；随之以在Ar+H_2气中冷却4h(Bailly 等，1988)。冷却阶段处在真空等情况下时，可能有其它的气流时序。

· p. 238 ·

虽然极易获得单相的化学计量MN，就像碳化物的情况一样，氮化物产品也将或多或少地受到氧和碳沾污。<0.1%的氧和碳沾污量就是控制的目标。实际沾污量还与热处理或气氛的时序以及原始粉末的性质和化学计量有关。在还原和氮化物合成阶段，使用红外线检测法和气体色谱法对排出气体进行分析是重要的，以了解和控制正在发生的复杂反

应，这类分析甚至多于碳化物生产中的。日本人在混合型氮化物方面的工作表明，在 N_2－H_2气流中、1773K 下保持 20h 的碳热还原法能生产出高纯度的(U，Pu)N。增大初始碳量有助于迅速除去过剩氧，但要耗费更多反应时间(Arai 等，1987，1989b)。

4.3.2.3 碳化物和氮化物燃料芯块的制造

为用在核电厂中，如上所述生产出的基本碳化物和氮化物材料必须做成圆柱状燃料芯块，这类芯块要有希望的密度、化学成分以及燃料组织，这些对于燃料热稳定性和优化性能来说都是需要的。如果要想达到目标燃耗，上述要求就是不可避免的。该阶段的初始产品通常是完全反应后的碳化物或氮化物坯块，有时称之为“烧结块”(“clinkers”)，其密度大约为理论密度的 40％－50％。这部分生产内容包括，填加材料到合适的模具中(用或不用添加剂)，压制成生坯芯块，然后烧结芯块以得到所要求的致密组织。

碳化物燃料芯块的生产

80 年代初期，美国 LA 基于以前的辐照经验，推出了工业用碳化物燃料芯块技术条件(如表 4-5 所示，Matthews 和 Herbst，1983)，并制定出最新的混合型碳化物的商用生产工艺。除了低氧杂质含量以外，它与欧洲研究者关于较低密度、氦结合的碳化物燃料棒的目标良好匹配(Steiner 等，1982；Blank 和 Bokelund，1984)。

LA 的工艺是混合型碳化物芯块的经典生产方法的典型。碳热还原之后，把压块或烧结块破碎并振动球磨成细粉(＜44μm)，在这一阶段可以添加烧结辅助剂(用于高密度芯块)和粘结剂，制出良好均匀化的混合物。美国研究者报道(Herbst 和 Stratton，1986)，省去压片工序生产出满意芯块，但在标准工艺中为获得更均匀一致的芯块密度、尺寸和微观组织，球磨之后要进行压制制粒。芯块压制在 170 MPa 下进行，接着在惰性气吹洗的烘箱中除去粘结剂或润滑剂，和为了得到较低密度芯块而在大约 2020K 于惰性气体炉内进行 8h 烧结，或者，如果添加镍烧结辅助剂以生产高密度(98％TD)芯块，则在 1770K 下烧结更短些时间就行了。为了得到热稳定性更好的低密度芯块，使用了造孔剂以得到具有大的分散气孔的组织。图 4-20a 示出该工艺流程图。

• p. 239 •

另外在印度 BARC 的大规模的碳化物实验室工艺，则对碳和氧杂质含量采用宽松得多的技术条件，可是仍基本仿效芯块制造的相似工艺，即压块球磨和添加粘结剂或润滑剂，在 75－150MPa 下压片，制粒成＜710μm，在 450MPa 下压成生坯，脱蜡和在流动 Ar＋8％H_2中、2023K 烧结 4h，得到 90±2％TD 的芯块密度。

氮化物燃料芯块的生产

对于混合型氮化物芯块的制造，选择了类似于碳化物那样的一种流程。法国计划(Bernard 等，1988)的目的在于使接近氧化物芯块工艺的制造省去压片和制粒阶段，这往往为碳化物芯块制造所采用。然而，由于破碎和球磨压块之后的氮化物粉末烧结活性相当低，要获得 85％理论密度以上的烧结芯块是困难的。但他们发现，残留的氧促进烧结并因此可以达到要生产的芯块性能与密度范围。例如当碳杂质为 0.009％－0.050％和氧杂质为 0.034％－0.225％时。在较高氧含量的材料中，可见到少量的(UPu)O_2相。相反，欧洲超铀元素研究所则与法国一致，他们研究了较低氧含量(＜0.1％氧和＜0.1％碳)的氮化物制造。

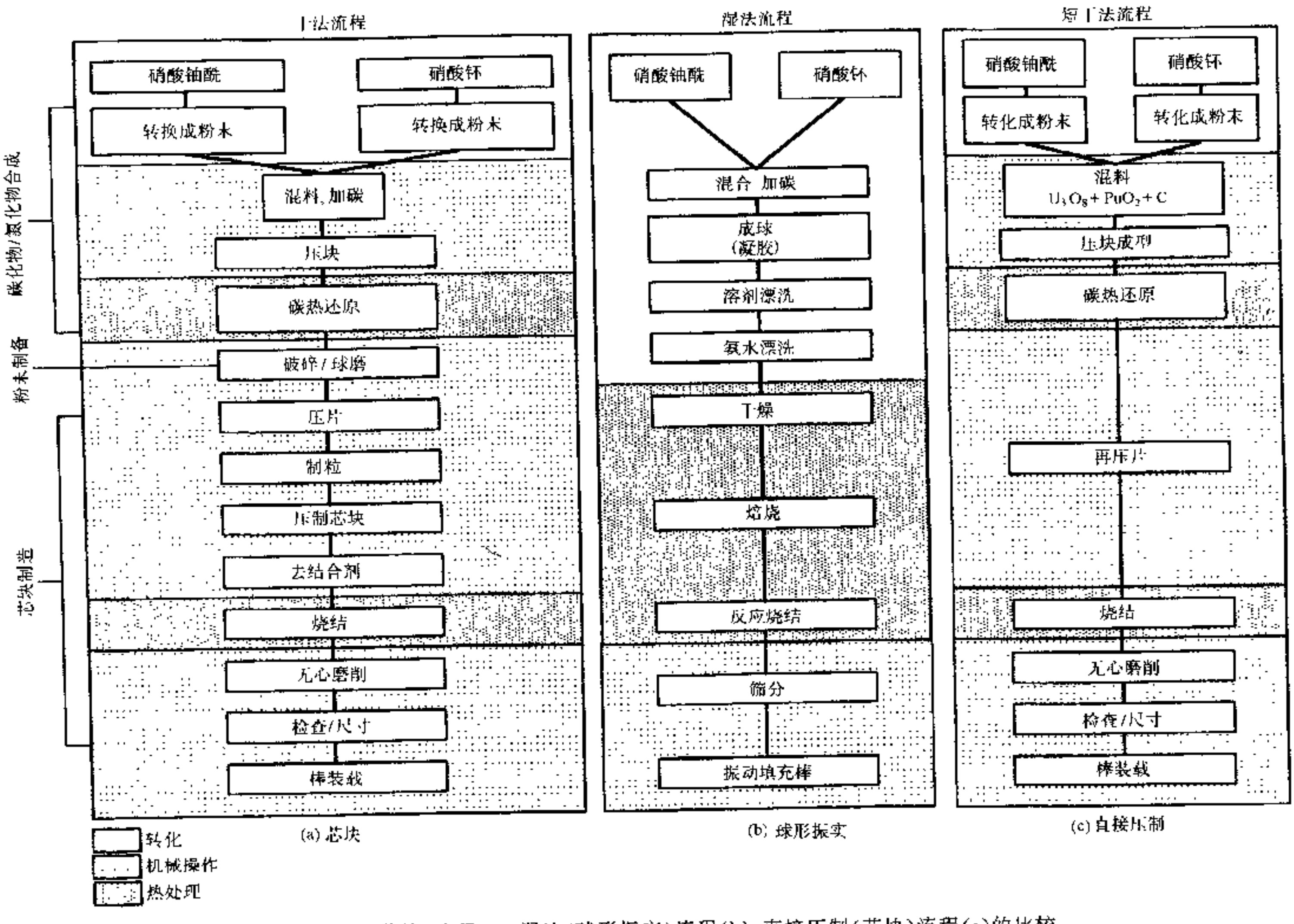


图 4-20 干法(芯块)流程(a)、湿法(球形振实)流程(b)、直接压制(芯块)流程(c)的比较

4.3.2.4 混合型碳化物和氮化物燃料制造新进展

用凝胶法制造

部分地是由60年代末HTR铀的碳化物燃料核领域的研究引起的，一些研究组采用所谓湿法流程生产碳化物和氮化物。其中典型的和最先进的是瑞士PSI的工作。它用内凝胶法对混合型碳化物的生产和试验进行了研究。现在，它与法国CEA合作研究用凝胶法制造混合型氮化物。类似的工作在印度随之开始，它也是以由溶胶-凝胶供料来生产芯块为目的的，称之为溶胶-凝胶微球制粒工艺(SGMP)(Ganguly等，1986)。

• p. 240 •

按PSI的实践，凝胶微球的生产流程如下[图4-20(b)]。准确配料和混合硝酸铀铣与硝酸钚供料之后，成为一种有良好搁置寿命的金属溶液，再与含乌洛托品凝胶剂和尿素、粉碎的碳黑和表面活化剂的水溶液混合。内凝胶过程经由热(353K)硅油柱(大部分)或喷咀(小部分)把热传到下落的胶凝液滴中。这就在下落至成球过程中直接引起沉淀而易于管理。漂洗工序除去硅油、溶剂和反应产物，在空气中干燥后，在383K Ar/H_2中的焙烧工序进一步驱除挥发性物质并转变铀氧化物至所希望的氧化状态。在2232K与流动Ar气中进行碳热还原、生产出高密度的、混合型碳化物微球，它无需进一步处理即可装载到燃料棒中。

• p. 241 •

这种溶胶-凝胶微球的生产流程有几个引人注意的特点。首先，它使得能直接把液态的硝酸铀酰和硝酸钚转化为共沉淀的$(UPu)O_2$，此氧化物微球含有完全而均匀混合的、微细离散分布的碳(碳黑)，这就为碳热还原作好了准备。其次，没有球磨、预压片或制粒，也没有能产生粉尘和自燃的细颗粒的压制、除去粘结剂或芯块磨削的工序。第三，转化成碳化物(或氮化物)和烧结成致密芯块是在一个“反应烧结”的热处理阶段完成的。随后把两种尺寸(800μm和70μm)按比例振动填充到包壳管中。与经典的粉末-芯块流程[图4-20(a)]相比，它就是一种有着最少制造工序的干净工艺。瑞士研究组已证实，用于填充到具有76%－78%TD有效密度的燃料棒中的致密碳化物燃料颗粒的生产，满足前面叙述过的美国燃料的全部要求和燃料棒技术条件(Stratton等，1985)。使用同样的碳热还原法或含碳凝胶$(U,Pu)O_2$微球的反应烧结法制造氮化物燃料方面的工作现在仍在进行中，这些工作包括与法国氮化物计划的合作项目：凝胶-压制供料以生产氮化物芯块的研究。

直接压制

在一种类似的为简化碳化物和氮化物的多工序粉末碳热还原芯块流程的努力中，欧洲超铀元素研究所以一定精力致力于研究一种直接压制(DP)法用于芯块制造，见图4-20(c)(Richter等，1985)。

这种DP方法仿效通常的碳热还原流程，把UO_{2+x}和PuO_2粉末与碳黑或石墨混合起来，然后把它们压制到预先确定的几何形状(压块)并热碳还原为碳化物或氮化物。与经典方法不同，这种具有大约50%密度的压块接着直接压制成最终芯块和烧结到最终要求的密度。这就避开产生粉尘的破碎和制粒工序和缩短工艺流程，最大限度地减少有害材料的沾污(氧化或金属沾污)并且还减少操作者所受照射。有报道，对碳化物和氮化物芯块得到83%TD左右的密度，前者氧杂质含量低至0.042%，含14%M_2C_3；后者氧杂质<0.1%和

碳杂质<0.1%。最终的燃料组织能受到原始材料和工艺参数选择的变化的影响。

4.3.2.5 芯块特性及制造参数的影响

制造特性影响堆内行为

上述的混合型碳化物工艺，对于最终转变为一个工业规模的制造流程来说可以认为是满意的并能提供良好堆内行为的适当保证。随着更多的尝试，氮化物的生产也会进入一个类似的技术成熟阶段。而且，在这两种情况中，有许多方面将得益于深化各种机理的科学理解上，这些机理包括不管是为改善性能而对要优化的燃料组织的理解，粉末特性对还原和烧结工序的作用的理解，还是多组分和多相陶瓷材料的烧结的机理。这里将涉及到对于堆内行为是重要的一些方面。

• p. 242 •

Vollath(1977)做了一项早期研究——粉末球磨时间对于含碳混合型氧化物粉末的碳热还原的影响。他发现在混合型(U,Pu)材料情况中，长的球磨时间能在碳热还原之前加速混合的晶体成核点的生成，这就大大提高了反应速率。发现反应本身分为两部分，先是生成含碳氧化物的 M_2C_3，然后这两种产物反应而生成一碳化物。较短的球磨时间意味着极少的混合的晶体成核点生成，因此这就必然要在热处理开始时先行完成。出于同样的理由，这些结论并未用于铀的碳化物的合成上。

要在含 M_2C_3 相的 MC 主基体中形成稳定结构，制粒和烧结前已反应完的粉末的球磨也是重要的。典型地含 10%—15%的 M_2C_3 是作为目标，但却是以稍高的碳含量、同时减少氧含量为条件的。球磨又提供点缺陷，这是细碎分布的倍半碳化物相的生成所必需的。Ledergerber 等(1988)对不进行球磨的溶胶-凝胶碳化物材料的研究表明，甚至在碳含量高的材料中，完全不存在倍半碳化物就有利于一种可能的二碳化物相。然而，采用 1823K 下少至 4h 的额外退火处理就能引起因二碳化物的转变而生成倍半碳化物。

虽然可由增加碳含量而达到氧含量的减少，但这样就必须限制过剩的碳量，以便将包壳渗碳减轻至最低限度，包壳渗碳还与结合方式(钠结合棒渗碳较多)和包壳运行温度(包壳温度高于 870K 时，渗碳显著增多)有关。有报道，为降低碳活性而增加氧含量，这样就减轻了包壳渗碳。其它研究表明，氧提高 CO 分压，降低钚压力和增大碳势(也见 Blank 等，1988)。较低的氧含量(见于美国较近的燃料试验中)是降低裂变气体释放的原因，这已为美国实验所证明(Herbst 和 Stratton，1986)。

在 2020K 或更高温度下烧结几个小时得到了低密度(80%—85%TD)芯块，用于氦结合的具有 75%—78%TD 有效密度的燃料棒。这就产生具有微细开口孔结构的一种双相混合碳化物。可以证明，这样一种结构是热不稳定的，即是说，它能在运行温度下再烧结，在 2170K 下运行 20h 可再烧结至 90%TD。在芯块压制前，使用烧结辅助剂(如填加 0.4%镍粉)加上造孔剂，能够生产一种较稳定的致密基体的结构，这种基体具有占气孔率 15%的、几十微米大小的大圆形气孔。烧结辅助剂的使用仅用来生产适用于钠结合燃料棒的致密(98%)芯块。

在 Blank(1991)及其合作者的近期工作中(也见 4.3.2.3 和 4.5.3.1 节)，以一系列短期(BOL)实验研究了他们的制造状态结构和试验条件对多孔氮化物燃料行为影响。比较了由三种工艺流程制造的氮化物，这三种工艺流程是：

(i) 常规粉末流程(类型 C);

(ii) 已反应了的压块的直接压制(类型 P);

(iii) 直接压制来自碳热还原的团粒(类型 G)。

研究表明,最重要地是,常规方法生产的 80%理论密度芯块并未完成其烧结,在辐照时烧结动力学重新激活,甚至在低温下即造成迅速密实化到近 90%理论密度。所消失的这些大量气孔本来是供以后补偿裂变气体肿胀用的。Blank 发现,为生产热稳定的燃料,不仅对气孔尺寸分布,而且还对气孔形状都必须给予注意。类型 P 芯块比类型 C 材料有较稳定的结构,但类型 G 芯块是最稳定的,后者能保留原始粉粒料中稳定气孔的大部分,粉粒料具有凸的晶粒表面。将粉粒料球磨或极强的直接压制要破坏这类气孔。

堆内行为的后果是不稳定的气孔在功率运行时迅速闭合和收缩(与类似碳化物试验的比较指出,碳化物比氮化物的气孔闭合和收缩速率要大一个数量级),较多的裂变气体被保留在燃料结构中,后来芯块的裂变气体肿胀将加剧。

所以,为了优化氮化物芯块,Blank 提出表 4-5 所给的若干特性。

4.3.3 烧结和制造气孔稳定性

气孔从如下四个方面对燃料性能和堆内性能有影响:

(i) 制造中产生的气孔及其在运行条件下的热稳定性;

(ii) 气孔对力学和输运性能(特别是热导率)的重大影响;

(iii) 制造气孔的作用及其在辐照时的变化与辐照中裂变气体及其它挥发性裂变产物的释放有关;

(iv) 在燃耗历史期间,制造气孔有补偿燃料肿胀的作用。

这里将讨论(i)项,但与其它项一起将在后节再讨论。

如在 4.2 节叙述,目前和将来的主要兴趣在于具有 15%-20%范围开气孔的非氧化物燃料上,这是与先前具有主要是<12%的闭气孔的燃料大不相同的。15%-20%气孔率是所谓第二步烧结的典型范围,对此,非核陶瓷的烧结动力学是不必关注的,因为其制造技术是以生产几乎 100%致密的烧结体而含任何类型的结构缺陷的浓度要尽可能低。

所以,自 1985 年以来,连同用"直接压制"技术制造多孔芯块一起(Rincher 等,1985),已着手了混合型碳化物和氮化物的第二步烧结动力学的研究(Blank,1989a,b;Richter 和 Blank,1989)。

· p. 244 ·

多晶体的球形或圆柱形气孔的热稳定性与两个参数有关:在一个给定的断面中围绕气孔的晶粒的临界配位数 R_c 和两面角 ψ(Lange,1984)。这里,R_c 是一个完全依赖于制造工艺的参数,而 ψ 则是固体的一种性质,见 4.4.6.2 节。图 4-21 给

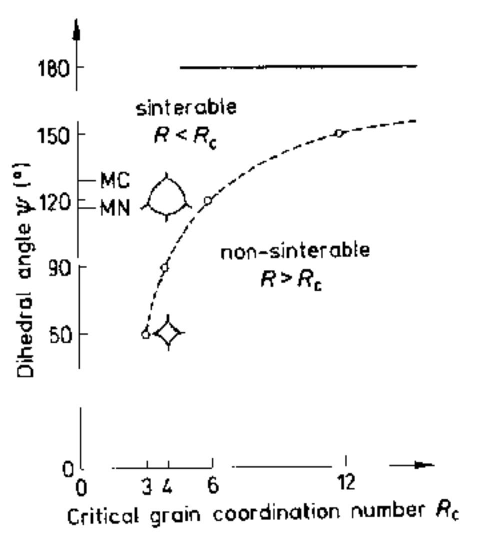


图 4-21 临界配位数 R_c 与两面角 ψ 的关系。对 $R_c=6$,有 $\psi=120°$。指出 MC 和 MN 的两面角接近 120°

出 R_c 与 ψ 的关系并指出 MC 和 MN 的 ψ 值。

气孔稳定的条件是

$$R > R_c \tag{4-4a}$$

由于 MC 和 MN 的角 ψ 值与 120°相差不多，可以用一个结构模型近似地图解说明情况，该结构模型是由等尺寸的、看作是晶粒的十四面体所组成，其中一个球形气孔由一个空晶粒表示。

由图 4-21，得出的结论是，对 $R=6$ 和 $\psi=120°$，则 $R-R_c$。这样，该模型结构是接近平衡的，即气孔是近于稳定的。

在常规制备的、具有 15%—20%气孔率的多孔碳化物和氮化物中，沿晶粒周围占优势的气孔通道数所拥有的 $R=3$。对于 $R_c=6$，方程(4-4a)表明，这样一种通道系统不能处于热动态平衡中，而在正常环境下总是倾向于收缩。因此，必须采用专门的制造工艺以保证燃料芯块中足够大部分的气孔达到 $R>6$，以满足方程(4-4a)。在真实的多孔结构中，方程(4-4a)是难于为制造技术的实用目的量化的。取代方程(4-4a)的最简单办法是采用欠精确的关系式来代替它

$$d_p/G_d \gg 1 \tag{4-4b}$$

即，如果要使气孔是稳定的，平均气孔直径 d_p 就必须明显大于平均晶粒直径 G_d。

对于气孔的热力学稳定性满足方程(4-4b)的另外重要条件是

$$R = \text{常数} \tag{4-5}$$

该式意味着，只要 R 不因晶粒生长而减小到 $R<R_c$，气孔才是稳定的。

方程(4-4a、b)包含一个重要的极限情况，即有平的(或甚至凸的)晶界表面。它相当于这样一种情况：超过这个极限，R 或者 d_p 就变大。当在凝胶球上产生自由晶界面或凸晶界面时，这就有一个与图 4-22(a)所示相近的平衡形状。

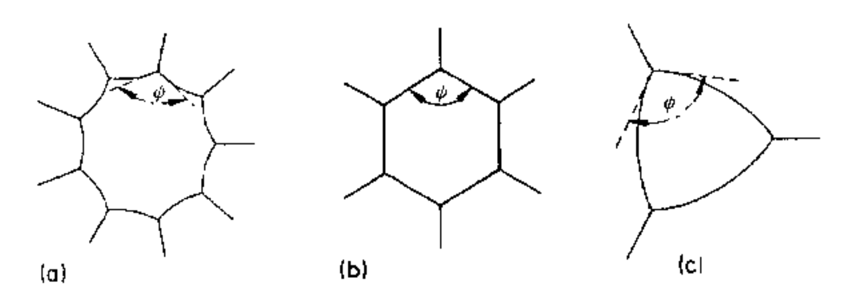


图 4-22 具有 $\psi=120°$的气孔断面的表面拓朴学。(a) $R=9$，不可烧结的。(b) $R_c=6$ 和(c)$R=3$，可烧结的。情况(b)有平的气孔表面。注意：气孔表面的曲率变化介于情况(a)和(c)之间

• p. 245 •

现在，我们应该把方程(4-4a，b)应用于具有稳定的气孔率 $p_0>12\%$的碳化物和氮化物芯块的制造。正如 4.3.2.2 节所述，在大多数制造工艺中，氧化物 UO_2 和 PuO_2 的碳还原是制造中的最初工序之一。反应产物通常是具有约 50%气孔率的 MC 或 MN 的很稳定的熔渣块，见图 4-23。

在经典的流程中，破碎和球磨这些熔渣块以得到能良好烧结的细而“活性的”粉末。在压制生坏芯块之前，在粉末中加造孔剂的办法可以得到服从方程(4-4b)的稳定气孔

(Matthews 和 Herbst，1983；Arai 等，1989b；也见 4.4.7.2 节)。

在先进的制造技术中，像“直接压制”和用凝胶球制备芯块（见前节所述），造孔剂的使用将引入一个额外的制造工序，这样将使较便宜和较安全的芯块生产的优点不复存在。依据方程(4-4a)对直接压制技术的分析(Blank，1991)已指出，氧化物的碳热还原反应产物，即碳化物或氮化物，一般有满足方程(4-4a)的微观结构，见图 4-23。结果，唯一需要的是调整生坯芯块制备参数和烧结参数，通过这样的途径使得足够份额的稳定结构继续存在于最终芯块结构中。通过优化直接压制工艺，生产出符合表 4-5 所示技术条件的稳定多孔芯块是可能的。

• p. 246 •

类似的论证也应用于以凝胶颗粒作为供料制备稳定芯块。这里，稳定结构的要素是用凝胶球的表面积表示的。

芯块燃料的烧结动力学将在 4.5.3.1 节讨论，因为它与堆内密实化直接相关。

4.4 性　　能

4.4.1 引言

本节将讨论 UC，(U，Pu)C，UN 和(U，Pu)N 的性能，它们是与这些燃料的堆内行为有关的。仅对 UC 和 UN 研究了几个基本性能。然而，这并无严格的局限性，因为用钚代替 20% 的铀原子并不强烈改变 UN 和 UC 的性能。

图 4-23　45%平均密度的混合型氮化物溶渣块的微观结构。断面的扫描电子显微照片：(a) 20x；(b) 1000x；(c) 3000x。(c)中气孔表面曲率清楚地与图 4-22(a)(不可烧结情况)的相同

关于锕系元素化合物的物理与化学性能的更详细的汇集，可以在 4.1.3 节所收集的文献中寻找，特别是查阅 Matzke(1986a)的文章和 Holleck 与 Kleykamp 对 UN(1981)及 UC(1987)的数据收集。

1985 年以后，由 Arai 等(1988，1989a，b，1990)测定了含 Ce，Mo 和 Zr 碳化物的合金化混合碳化物的热导率，由 Hayes 等(1990a—d)和 Matthews 等(1988)在美国空间堆计划范围内收集和评价了 UN 的热物理性能。

(A) 性能分类法

有关的燃料性能，按其种类及对制造参数、温度和堆内运行参数相关的敏感性，大致可以分为四组，见表 4-9。第 3 组和第 4 组性能对 MX 型燃料的堆内性能来说是最重要

的、对制造和堆运行参数也是最敏感的。仅测定了限于堆外的性能，测定用样品是制造状态的或燃耗-模拟状态的，所用经费是合理的。随着燃耗 F 的增长，可以确定出对初始制造状态性能的偏离，只不过困难而已。

表 4-9 燃料性能分类法

性能	制造参数			温度	辐照的影响		
	化学组成 X/M	杂质	气孔率 p_0	T	重结构 Δp_0	速率 dF/dt	燃耗 F
(1) 化学的							
ΔG_f	+	(+)		+			+
蒸汽压	+			++			+
(2) 热的和弹性的							
α							
c_p、H、S	(+)			+			(+)
弹性模量	+		+	+	+		
(3) 物理的							
电导率	−	+	++	−	+		+
热导率	+	+	++	+	+		+
(4) 缺陷行为							
晶格扩散	++	++		++	+	−	++
塑性	+	+	++	++	++	(+)	+
断裂			++		++		

(B) 气孔率的影响

表 4-9 指出，在第 2 组和第 3 组中，气孔率影响弹性和物理性能；在第 4 组中，影响塑性和断裂性能。通常，对 100%致密固体的性能值使用一个气孔率因子 $f_p<1$ 来考虑气孔率的影响。对于输运性能、弹性模量以及塑性与断裂性能，关系式 $f_p=f(p)$ 是不同的。

(C)杂质对晶格扩散的影响

晶格扩散是决定一种核燃料的长期堆内性能的关键机理之一。表 4-9 指出，晶格扩散对于制造杂质、温度和裂变产物原子向内掺入燃料晶格(特别是当取代晶格缺陷时)是最敏感的。主要是需要在 FBR 运行条件下、温度≤$0.5T_m$(见图 4-6)的本征和非本征点缺陷(裂变产物)扩散动力学的详尽知识。遗憾的是即使在这种温度范围内，纯金属本征点缺陷的行为都是复杂的，并且在多组分系统(像 MX 型燃料)中，在提高燃耗的情况下，就要应用更多的点缺陷动力学。关于一个关键问题——裂变气体扩散，目前情况依然是不满意的。在 4.5.3 和 4.5.4 节中，将从基础性能方面讨论辐照碳化物燃料的裂变气体行为方面的有用实验资料。

• p.247 •

(D) 燃料性能与模型

克服上述困难有两种途径：(a)技术解决办法；(b)较基本的解决办法。

(a) 是依据大量(辐照)实验的统计评价，在这些实验中，设想出对所研究燃料系统的重要总体性能有影响的若干参数并对其作一系列变动。主要的总体性能有包壳直径变化

和气体释放。所涉及的根本机理的详细分析尚未完成。典型的例子是美国碳化物辐照计划 ERDA/DOE(Simmons 等,1977)和 UN 燃料的气体释放(Storms,1988)。

(b) 仅进行少量的辐照实验,然而对实验结果却要进行更详尽的分析。这里,一个典型的例子是欧洲超铀元素研究所的"先进燃料的肿胀"课题。其它国家的先进燃料课题,例如在法国、英国和 DEBENE(比利时、德国和荷兰),则混合采取上述两种解决办法。

· p. 248 ·

办法(a)的优点是,能够在相当适合的规定时间内,预测为获得所期望成果的进程,但在材料、人力和金钱上耗费较大,并且几乎不能了解其细节。方法(b)则正相反,但它的困境是严重缺乏基本的数据,这些数据收集不到,并且简直无法通过实验获得或者非常困难。

4.4.2 碳化物、氮化物和氧化物核燃料的化学键和晶格构造

4.4.2.1 化学键

在一碳化物和一氮化物中,化学键为共价的和金属键同时作用的混合体,其中强烈地与 U 和 Pu 的 5f 电子有关系。它们的键构造反复地以各种近似方法被计算过,如见 Brook(1984a,b)。然而,依据 Wigner-Seitz 晶胞近似法,他们提供有关晶体半径(即晶格构造)的数据极少。

为讨论晶格缺陷和相关性能(扩散、塑性、辐照损伤和杂质溶解度),在表象学上把晶体晶格看作是一种"硬球近似",忽略更微小的细节是有帮助的。在 UC 和 UN 的 NaCl 型晶格中,八面体配位中的非金属有六个金属近邻,这样,就与 C、N 和 O 的八面体晶体半径发生联系了。在一个简单的配位图中,C、N 和 O 的 s 和 p 键态就贡献给六个八面体的配位,而需要的 d 态由过渡族金属供给。表 4-10 表明,C、N 和 O 的外层电子态及其结合给出八面体和四面体配位。显见,N 的 3 个 p 态有助于八面体配位的形成,并且事实上 NaCl 型过渡族金属的一氮化物比相应的一碳化物的 p 态电子多了许多。这就是为什么辐照的 MX 燃料中相当大量的稀土裂变产物溶于 MN 而不溶于 MC 中的原因所在。

UX 和相当的 PuX 化合物(X=C,N,O)的晶格参数彼此非常相近,因此它们之间有完全的固溶度,见图 4-9。在 4.3.1.3(B)和 4.3.1.4(B)节中已分别讨论过,氧在这些 NaCl 型 MX 化合物中的溶解度与在 CaF_2 型的立方 α-U_2N_{3+x}(见表 4-7)中相比是大的。值得一提的是,因为过渡族金属的一氧化物和特别是 CaF_2 型二氧化物,通常被认为是具有正离子小和 O^{2-} 阴离子大的离子化合物。然而,溶于 MX 及 α-U_2N_{3+x} 中的氧,也将同样占据像碳和氮原子这样的非金属亚点阵所占据的八面体和四面体配位晶格点。这就意味着,氧存在于具有共价的八面体或四面体晶体半径的这些构造中。这些可查阅 Van Vechten 和 Phillips(1970),见表 4-11。

表 4-10 八面体键的电子态

(a)原子	外层态	
C	$(2s)^2(sp)^2$	
N	$(2s)^2(2p)^3$	
O	$(2s)^2(2p)^4$	
(b)配位	态的结合	
	无 f 电子	有 f 电子
八面体	sp^3d^2	spd^2f^2
四面体	sp^3 或 sd^2	

· p. 249 ·

在核燃料的发展中，就像Sari等(1968)所作的那样，可以再深入一步比较U—N系的相与Pu—O系的相。事实上，在$1.5-x \leqslant X/M \leqslant 2-y$(X=O或N，和M=U或Pu)的成分范围内，它们的相系是一样的。六方晶系β-U_2N_3与A型Pu_2O_3，α-U_2N_{3+x}与稀土C型$PuO_{1.62}$，UN_{2-x}与PuO_{2-y}是同结构的。因此，这两个非化学计量系的同类结构使我们有力地断定它们键的类型也相同。

此外，有可能对一系列从ThO_2到BkO_2的锕系元素氧化物，由共价的MO_2晶格模型，推理出共价的四面体晶体中氧的半径(Blank，1975a)。这意味着，所有陶瓷核燃料，即NaCl型锕系元素碳化物、氮化物和CaF_2型锕系元素氧化物，都能用如表4-11所示的共价的晶格结构描述。这些经验关系式的合理基础来源于下述三方面事实：

表4-11　铀和钚的一碳化物、一氮化物和二氧化物的共价晶体半径

(A)	行	半径(Å)	UC	UN	UO	UO_2	注释
	1	a	4.961	4.888	4.92	5.4705	晶格参数
	2[a]	R^{c}_{X}	0.813	0.758	0.737	—	C.N.O的共价八面体的半径
	3[a]	R^{t}_{O}	—	—	—	0.676	O的共价四面体的半径
	4	R_u	1.668	1.686	1.723	1.692	U的共价半径
	5	R^{c}_{X}/R_u	0.4875	0.4496	0.428	0.400	
	6[b]	R^{o}_{I}/R_u	—	—	—	0.619	
	7[b]	R^{t}_{I}/R_u	0.288	0.255	—	—	
	8[c]	R^{m}_{V}	1.7894	1.7456			
(B)	行	半径(Å)	PuC_{1-x}	PuN	PuO	PuO_2	注释
	9	a	4.974	4.9049	4.944	5.396	晶格参数
	10	a	4.984				六方晶系、化学计量PuC的晶格参数
	11	R_{pu}	1.674	1.694	1.735	1.664	Pu的共价半径

[a]这些半径对Pu化合物也是可靠的；[b]这些行是关于八面体的或四面体的间隙位置半径与U晶体半径之比；[c]给出NaCl型晶格中"分子空位"尺寸的近似半径。

(1) 这些NaCl型和CaF_2型晶格构造是大的锕系金属原子的f.c.c.晶格的共同基础。在NaCl型结构中，所有八面体的间隙位置均为小的非金属C、N和O原子所占有；而在CaF_2型结构中，四面体的f.c.c.金属亚点阵的间隙位置则为O或N原子所占有。

(2) 除以前由Blank(1974)收集到的论证之外，Brooks和Kelly(1983)证明，在UO_2的铀-氧键中，铀和氧间的电荷分配导致O^{1-}而不是O^{2-}，如在UO_2的完全离子的模型中所假定的那样。

(3) Phillips离子化率f_i满足$0.5<f_i \leqslant 1.0$(Pillips，1970；Van Vechten，1969；Levine，1973a，b)表明，如果Phillips离子化率f_i降至临界值$f_i=0.911$以下，就发生由纯离子的晶格结构向共价晶格结构的转变。如果氧不携带双电荷，这一定也适用于具有氟化物型结构的过渡金属的二氧化物中(Blank，1974)。

• p. 250 •

可以论及，关于共价的同样论证适用于其它感兴趣的核材料系统，如用于轻水堆的α-Zr和Zr基包壳合金中的氧以及它们的ZrO_2腐蚀层(Blank，1993)。

4.4.2.2 晶格构造和本征点缺陷

表 4-11 给出了 UC 和 UN 的结构数据；为了比较，表中也给出了在 MC 和 MN 中溶解有限 UO 的亚稳 MX 型结构和共价的氟化物型 UO_2 结构。C、N 和 O 的共价八面体半径取自 Van Vechlen 和 Phillips(1970)以及 UO_2 中氧的共价半径见于 Blank(1975a)。这些半径和最终由表 4-11 的第 1 行中晶格参数推论出的金属原子的原子半径就构成这些结构的“硬球模型”。表 4-11 的第 4 行和 11 行表明，在四种晶格中 U 和 Pu 的晶体半径是相近的。然而，它们与由 Zachariasen(1973)所定义的 U 和 Pu 的金属半径是不同的。

UC 和 UN 是典型的间隙式化合物，其晶格结构的框架是由大金属原子的近于密排 f.c.c. 结构决定的。八面体间隙点由稍大的碳和氮原子所占有，碳、氮原子的共价晶体半径由其八面体配位所确定。在一个真实的密排 f.c.c. 结构中，八面体空位与金属原子的半径比 R_i^o/R_M 为 0.4142，而表 4-11 第 5 行中 MX 结构的值 R_x^o/R_M 则较大[早期值 R_c^o/R_u =0.425 太小(Blank,1969)]。这意味着，金属原子并不像在 f.c.c. 金属的密排结构中那样“接触”。而且，UC 和 UN 的半径比 R_x^o/R_M 之差为 8%。这一点将 4.4.6 节讨论 UC 和 UN 的塑性时再提出。

在 MX 结构中，未占有的四面体间隙位置的 R_i^t/R_M 比很小，见表 4-11 第 7 行；而对 UO_2 氟化物结构的八面体空位，R_i^o/R_M 比则相当大(见表 4-11 第 6 行)。这使 UO_2 这样一种“开放”结构可以比 MC 和 MN 更容易容纳裂变产物原子。

MX 型燃料的最重要的本征点缺陷是分子空位，它是由裂变峰在一个宽的温度范围上产生的。相关的间隙原子不能起一种激活作用；在晶格中无空间可利用，它们立即进入最近的尾闾。这样，它们具有一个短寿命和仅对辐照所致的扩散作出微小的贡献。在忽略可能晶格弛豫的晶格“硬球模型”框架内，可以确定“一个分子空位尺寸”的近似半径。这类空位半径 R_v^m 示于表 4-11 第 8 行中。它将作为一种量度以判断晶格可以容纳何种非本征点缺陷而不产生过度的晶格应变，以及判断碰到较大半径的外来原子会发生什么。

4.4.2.3 非本征点缺陷

• p.251 •

对于碳化物和氮化物燃料，有关的两类非本征点缺陷是：(a)芯块制造和粉末工序中已引入原始材料的杂质原子。这些主要是从钒到镍和钨的 3d-过渡族金属。此外，氧和碳则是由氧化物的碳热还原带入的不可避免的残留物。(b)随着燃耗增长，裂变产物浓度增大。

(a) 类在芯块生产的烧结中起主要作用，(b)类影响堆内运行中的燃料行为。

各种外来原子必须按它们是否可溶在碳化物和氮化物晶格中来分类。这取决于它们电子的(化学的)性能和它们的大小。后者常规上取其直径，即这些原子在其各自单体结构中所具有的直径。根据这些原子与许多晶格电子系统的相互作用情况，一些金属原子可以采用宁可基于其原子体积 Ω 得出的原子半径，Ω 即指它们在其单体结构的单位晶胞中所占有的体积(King,1983)。

表 4-12 第一列中收集了大于 U 和 Pu 的一些原子(碘除外)。在第四列和第六列的下部，示出了共价的 4d，3d 和 5d 的过渡族元素，它们分别表示裂变产物和制造杂质。这些过

渡族元素难溶于 MN 和 MC 晶格中，但它们的原子半径明显小于 U 和 Pu。最后，在第六列的上部为 Zr，Y 和稀土元素，它们有可与 U 和 Pu 相比较的或大于 U 和 Pu 的晶体半径，以及根据它们的化学性能而或多或少地可溶在碳化物和氮化物中。

表 4-12　选出的几种杂质和裂变产物原子半径

原子	R_A(Å)	T(K)	4d 金属		Zr、Y、稀土元素	
			原子	R_A(Å)	原子	R_A(Å)
Xe	2.202	88.9	Mo	1.363	Zr	1.5895
Kr	2.031	68	Tc	1.3715	Y	1.778
Cs	2.658	263	Ru	1.353	La	1.728
Cs[a]	2.116	300	Rh	1.345	Ce	1.825
Cs[b]	2.051	300	Pd	1.373	Nd	1.661
Cs^{I}	1.67		3d 和 5d 金属			
I	1.345		V	1.3095	Fe	1.2415
Ba	2.175		Cr	1.244	Co	1.2485
Sr	2.151		Mn	1.129	Ni	1.246
			Ta	1.431	W	1.371

[a]在 $p=4.1$GPa 下；[b]在 $p=4.25$GPa 下。

对于表 4-12 第一列的大裂变产物原子，能够可靠地保证，在这样一类外来原子的环境中，燃料的组成并不会变化。所以，必须分析它们在晶格中的空间要求，分析的依据是分子体积 Ω_{MC}、Ω_{MN}或 Ω_{MO_2}，而不是分别根据每个亚点阵中的单个原子。然而，分子体积 Ω_{MX}可以有并不与理想气体原子的球形相符的形状，即总体积 Ω_{MX}不能用来接纳外来原子，除非考虑到晶格原子的极强各向异性“挪动”。所以，在表 4-11 第 8 行中，定义了近似半径 R_v^m，它是对球形空位的相应近似。

就扩散机理而言，晶体晶格中外来原子的大小是首要的。生成裂变产物后，表 4-12 最后一列的原子 Zr、Y 和稀土元素无疑会在 MC 和 MN 的金属亚点阵空位中寻找非永久性的第一停留点。

· p. 252 ·

关于 3d 和 4d 过渡族金属，它们的原子半径明显小于 U 和 Pu 的原子半径，但要填进小的四面体间隙原子位置，它们还是太大了，见表 4-11 第 7 行。它们甚至不能占有碳或氮原子的位置，因而断定，它们也需要一个金属晶格位置的空间。

结果，就必须讨论表 4-12 第一列的大原子的空间要求。尤其 Xe 和 Cs 是很大量的裂变产物，而 Ba 和 Sr 则较不重要并形成一个独立的固态相，见表 4-12。

Cs 的性质应予专门考虑。Cs 是 Xe 的子系产物，有两个压力感生相变，易于离子化而具有与 U 和 Pu 共价半径相等的离子半径，见表 4-11 和表 4-12。如果氧作为碳亚点阵上的一种替代杂质而存在于 MC 中，Cs 的离子化问题就是重要的了。在这种情况中，Cs 将与氧共享它的外层电子而生成一种合成物，这样就作为金属亚点阵上的替代杂质而完美地填进 MC 晶格中。Cs—O 合成物固定 Cs^+到它的氧原子上而防止它迁移到晶格之外去（Blank 等，1988）。除了这种特殊情况以外，Cs 和稀有气体 Xe，Kr 并不填进具有表 4-11 第

8 行所确定的无弛豫半径 R_V^m 的分子空位中去。

只要关于核碳化物和氮化物缺陷方面还没有可靠的计算数据，那么下面的纯粹几何考虑可作为补充，这种考虑是使用 MX 晶格的弹性常数和惰性气体粒子的压缩性质、由一个连续域模型所作出的估算(Mock 和 Rose，1970)。这里给出一例：UC 中，Kr 原子在大约 1.5GPa 下被压入到一个分子空位 Ω_{UC}中去，产生一个合理的 Kr 原子径向弹性变形－7.1%且 UC 晶格弹性变形 6%。对于一个 Xe 原子，所需要的应力与应变必将增加大约一倍，这样，似乎极像是形成合成物 $Xe+n\Omega_{UC}$。晶格结构的观察指出，至少需要 $n=3$。三个空位消去一个三角形{111}面的层。最终能达到的盘状空间的半径并不比 Xe 原子的半径大许多，因而垂直于{111}面的强压力将使 Xe 原子变成椭球形。最终的各向异性应变场可足以引起第四个空位。在百分之几的原子燃耗后，当贵金属(NM)以较高浓度存在于晶格中而形成迁移合成物 $NM+2\Omega_{MC}$时，可能出现含 Xe 和贵金属的两种合成物相互反应的情况。两种裂变产物原子会结合为合成物 $Xe+NM+5\Omega_{MX}$而迁移到一个裂变气体的气泡中。事实上，MC 燃耗超过 3at%—4at%时，较大的裂变气体泡(气泡群 P_2)还在温度低于 $0.5T_m$ 情况下几乎总是含有固态(金属的)沉淀物，见 4.5.4 节。类似的观察结果也适用于 UO_2 燃料。

结论是，在近于密排的 MX 型燃料中，裂变峰供给晶格空位，这些空位被要求接纳和传输所有的裂变产物原子到它们的尾闾中，其途径与在较“开放”的氧化物型 UO_2 晶格中所碰到的情况类似。然而，有关最终裂变产物原子-空位合成物迁移机理的详情仍然很不了解。

4.4.3 碳化物和氮化物中点缺陷、自扩散和杂质扩散(裂变产物原子除外)

4.4.3.1 引言

核燃料的大部分堆内过程与原子扩散有关。所以，MX 型燃料的堆外扩散机理的一些知识对于了解其运行条件下发生的基本过程是必不可少的。

• p. 253 •

与氮化物相比，目前关于碳化物点缺陷和扩散有更详尽的知识。这点甚至更适用于技术上重要的非核碳化物和氮化物(Matzke，1987a)。理由是简单的：氮是一种气体，像所有难熔化合物一样氮化物也是难熔的，在 $T\leqslant 0.6T_m$ 下是“线化合物”，在更高温度下则有一个宽一些的 $MN_{1\pm x}$存在范围。随着偏离化学计量，所有缺陷能都与成分有关并因而依赖于氮分压，对一个很小的 x 变化，氮分压要在若干个数量级上变动，见图 4-16。对于一个给定的偏离化学计量成分的偏差值 x，分压随温度而变。这样，为确定 Arrhenius 扩散系数曲线，就必须在恒温下“扫描”氮分压的一定范围(Bradbury 和 Matzke，1980)，或必须在恒 x 值下进行另外的研究。

4.4.3.2 在 MC 和 MN 非金属亚点阵上的自扩散

由 4.4.2 节中 UC 和 UN 的晶格构造，可以得出结论：非金属和金属成分的扩散将分别发生在各自的亚点阵上。

氧作为一种置换杂质而存在于非金属亚点阵上并可取代碳化物中直至 35%的碳原

子。在 UN 和($(U_{0.8}Pu_{0.2})N$)中,氧的溶解度是低的,但相当接近 0.1%(Delvoye,1988)。1870K 以上,氧的溶解度则较高些。

MC 和 MN 的非金属亚点阵上的缺陷比金属亚点阵上的空位具有更高的迁移率。MC 和 MN 两种材料的上述迁移率的比值,对于非金属空位和金属空位来说是相同的。这意味着,在所有环境条件下,与 MC 和 MN 金属亚点阵上的铀与钚的自扩散相比,MC 和 MN 的碳与氮的自扩散分别要快几个数量级。因此,在大多数堆内扩散问题中,非金属成分能自动地控制金属和置换金属杂质的迁移,见图 4-24。表 4-13 中,收集了由 Matzke (1986a)确定出的碳在 UC 中的自扩散系数。图 4-25 中,将碳在 UC 和 U(C,N)中的自扩散系数与氮在 UN 中的自扩散系数作了比较(Matzke,1987a),后者是调整到恒定 N_2 压 1.33bar 下的值。由图可见,氮在 UN 中自扩散系数大约比碳在 UC 中的自扩散系数低两个数量级。含氮直至 40at.%.的碳氮化物,其行为与碳化物相似,即氮扩散主要由"碳"环境所决定,但是碳扩散还是被延缓了。

表 4-13 碳在 $UC_{1\pm x}$ 中的扩散(Matzke,1986a)

	$UC_{0.92}$	$UC_{1.0}$	$UC_{1.15}$
温度范围(K)	1773—2073	1773—2073	1673—1923
D_{0c}(cm^2/s)	1.2×10^2	2.4×10	5×10^{-2}
ΔH_c(kJ/mol)	385±42	356±21	234±21
温度范围(K)			1923—2273
D_{0c}(cm^2/s)			4.7×10^2
ΔH_c(kJ/mol)			385±50

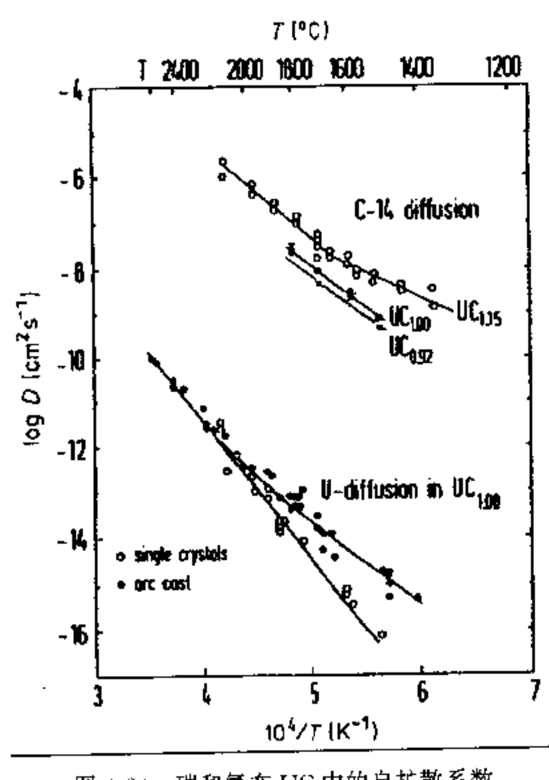


图 4-24 碳和氮在 UC 中的自扩散系数 (Matzke,1986b)

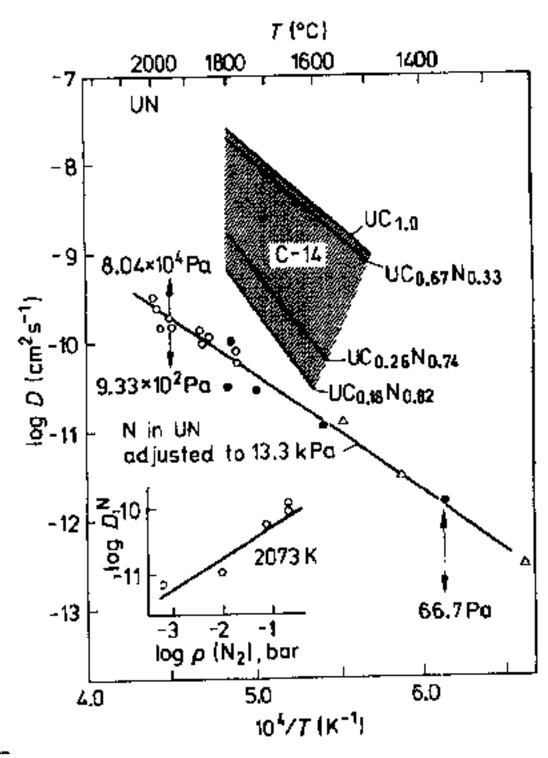


图 4-25 碳和氮分别在 UC,$U_{1-x}N_x$ 和 UN 中自扩散系数的比较(Matzke,1987a)

氮超过 50at%，在非金属亚点阵上扩散急剧减慢，即接近氮在纯 MN 中的行为(Matzke 和 Ronchi，1977)。没有系统地研究过氧的扩散，因缺乏一种示踪氧同位素。由氧含量>0.1%的碳化物和氧碳化物的堆内行为可得出如下结论：氧增强碳和金属亚点阵上组成成分的扩散，见下节。

• p.254 •

4.4.3.3 在碳化物和氮化物中的铀及钚自扩散

现存文献中有大量的铀、钚在碳化物和碳氮化物中自扩散方面的实验数据，其中大部分是由 Matzke 及其合作者测定出来的，也见 Matzke(1986a)。这许多数据中的相当部分内容以相当简单图表形式给出，根据这些图表，只要扩散机理服从 Arrhenius 关系式，即承认一些基础物理学是适用的。该关系式是

$$D_{M} = D_{0M}\exp\left(-\frac{\Delta H_{M}}{RT}\right) \tag{4-6a}$$

根据热力学，量 D_{0M}和 ΔH_{M} 服从关系式

$$\ln D_{0M} = \ln(d_0^2 f\nu_D) + \left(\frac{\Delta S_f^v}{R} + \frac{\Delta S_m^v}{R}\right) \tag{4-6b}$$

$$\Delta H_{M} = \Delta H_f^v + \Delta H_m^v \tag{4-6c}$$

分析的第一步是把已进行过自扩散测定的材料按其成分分为三组：(a)纯的和近于纯的碳化物；(b)工程用纯的碳化物；(c)掺杂的碳化物、碳氮化物和氮化物，见表 4-14。由表可见，对于前两组存在三种影响金属自扩散的成分参数：

• p.255 •

(i) C/M 比或氮化物中的 N/M 比，还给出与化学计量成分的偏差 x；

(ii) 3d 与 5d 金属杂质量；

(iii) 氧含量。

第四个参数——碳化物中氮含量，只要它低于 1at%，就不是重要的；对于更高浓度，碳氮化物就代表一特殊类别了。

参数(i)中与化学计量的偏差 x，在单相域内，按线性关系 $\Delta H_{M} \alpha x$ 影响自扩散激活能 ΔH_{M}(Matzke 和 Routbort，1975)。图 4-26 示出碳化物和氮化物的 ΔH_{M} 随 x 的变化。图中两个曲率斜率符号的不同是值得注意的，它指出两种化合物间键的不同(Matzke，1986a)。至于(iii)，碳化物中氧取代碳和氮化物中氧

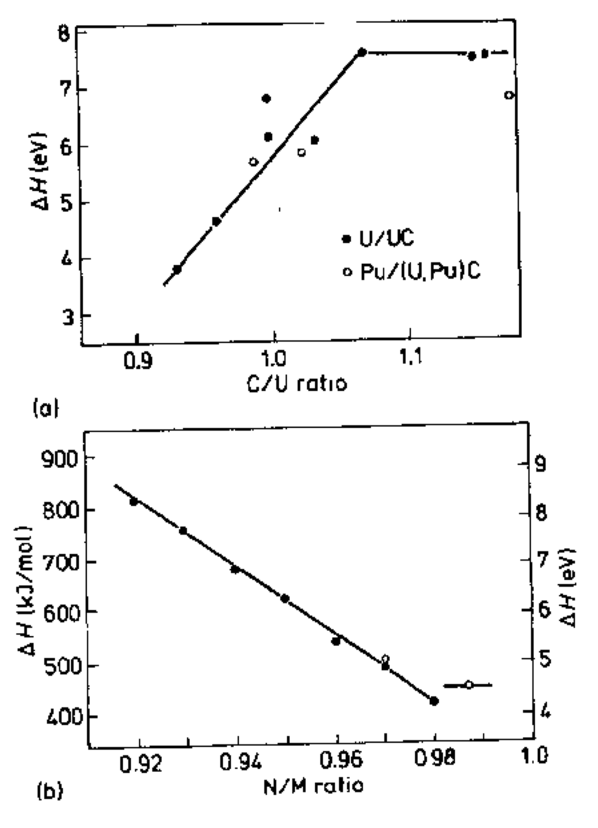


图 4-26 金属自扩散激活焓的变化：(a) 对 UC，为随 C/U 比的变化(Matzke 和 Routbort，1975)；(b) 对 MN 中的 Pu，为随着 N/M 比的变化(Bradbuty 和 Matzke，1978)

取代氮情况基本相似,但比 x 的变化的影响明显较弱。应注意,在两种化合物中,非金属亚点阵上的氧使晶格稳定性变弱。参数(i)和(iii)必然产生相似的影响,因为它们均在非金属亚点阵中起作用。

• p. 256 •

至于(ii),金属杂质作为替代的杂质原子而安置在金属亚点阵上(见 4.4.2 节),并且它们的影响敏感地依赖于它们的浓度。低于 0.005%(即表 4-14 中范围 m_0),在可测的手段中,它们对扩散无影响,但在表 4-14 的范围 m_1,它们有深远的影响和由于杂质-空位相互作用而改变由内到外的扩散机理。然而,出现下述情况是可能的,即非金属亚点阵中的高氧浓度会使这种影响显得不太重要,见下述。

表 4-14 制造状态 MX 型燃料的分类(按图 4-27 中它们的杂质含量)

化合物	杂质[a]	掺杂物	扩散核	图 4-27 中温度范围		
				$T<1870$K	$T<2270$K	$T>2270$K
(A)纯的和工程用碳化物与氮化物						
(i) 纯的碳化物与氮化物						
UC_{1+x}	m_0+O_0		U	—	—	A_0
UC_{1+x}	m_1+O_0	—	U		A_1	—
UN	m_0+O_1		U	C_0		
(ii) 工程用纯的燃料						
$MC_{1\pm x}$	m_1+O_2	—	Pu	B_2	B_1	—
$MC_{0.9}O_{0.1}$	m_1	—	Pu		b	—
$MC_{0.8}N_{0.2}$	m_1-O_2	—	Pu		b	—
$MC_{0.5}N_{0.5}$	m_1-O_2	—	Pu		b	—
MN_{1-x}	m_1+O_2	—	Pu		C_1	—
(B) 掺杂的燃料						
UC_{1+x}		1—4wt%金属	U			
MC	m_1+O_2	$F=17$at%	Pu			
$MC_{0.8}N_{0.2}$	m_1+O_2	$F=3.10$at%	Pu			
MN_{1-x}	m_1+O_2	$F-3.10$at%	Pu			

[a]杂质符号含意:

[b]碳氧化物和碳氮化物未填入此表

符号	杂质	量
m_0	3d+5d 金属	≤0.005%
m_1	3d+5d 金属	0.01%≤m_1≤0.1%
O_0	氧	≤0.005%
O_1	氧	0.01%≤O_1≤0.1%
O_2	氧	0.1%≤O_2≤0.4%

第二步是考虑由 MX 型燃料中金属自扩散经由空位机理起作用而造成的整个后果。在现在情况中,服从 Arrhenius 关系式的扩散数据的一个方便的表达方法就是绘制 $\log D_{OM}$与 ΔH_M 关系曲线。按方程(4-6b,c),这实质上意味着、等于是绘制出激活熵 ΔS_M 与

激活焓 ΔH_M 的关系曲线，见图 4-27。

图 4-27 中，对铀的碳化物中的铀扩散，给出标以字符 A_0，A_1 的两条直线；对工程用混合碳化物中的钚扩散，给出 B_1，B_2 直线。标以 C_1 的第三条直线用于工程用混合氮化物中的钚扩散。理解此图的关键在于 $UC_{1\pm x}$ 高温段 A_0 和低温段 A_1 间扩散机理和相关杂质含量的差别。低温段 A_1 数据以及 A_0 上的数据取自 Hirsch 和 Scherff(1978)及 Lindner 等(1967)的文章。基于表 4-14 中杂质范围 m_1，和根据 Matzke 等(1974)文章中对很纯 UC 单晶与含杂质 m_1，O_0 的电弧熔 UC 的自扩散结果的比较，都得到同一条低温段直线 A_1。

直线 A_0 与 A_1 间的位置差可以归因于本征和非本征情况下空位生成之间的熵差。相反，对于本征和非本征情况，空位迁移熵应是相同的，因为该部分扩散机理必然同样不考虑空位生成机理的任何变化。由图中 A_0 与 A_1 的位置差可见，作为 Schottky 缺陷的一个空位的本征生成，比来自杂质合成物的一个空位的脱离需要更大些的熵量。

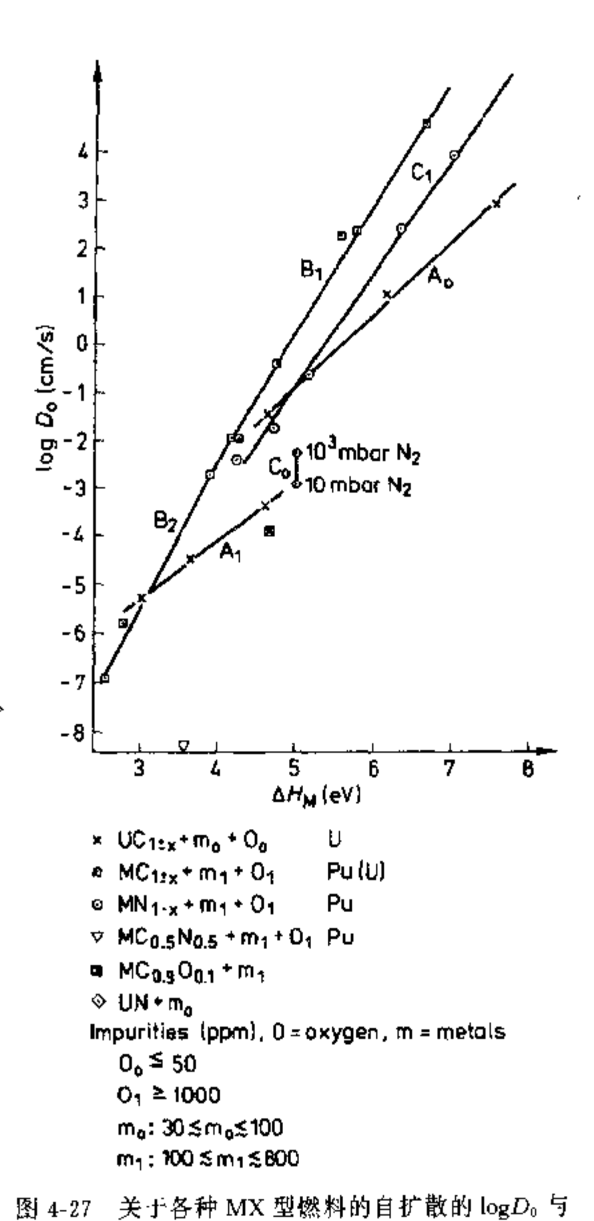


图 4-27 关于各种 MX 型燃料的自扩散的 $\log D_0$ 与相关激活能 ΔH_M 的关系曲线。各线旁字符 A_0，A_1，B_1，B_2，C_0 和 C_1 属于 X/M 比变动后的自扩散系数的种类。详见后

· p. 257 ·

由于有了有意义的对纯或近于纯的 UC 中 U 扩散所确定的直线段 A_0 和 A_1，现在可以讨论工程用碳化物燃料的行为。

(i) 低氧含量的超化学计量混合碳化物(如见 Mattews 和 Herbst，1983)；这类碳化物燃料大概可用表 4-14 中符号 m_1+O_0 来表征。即使没有适合于这种材料的自扩散测定，也能预计到自扩散参数接近于图 4-27 的直线 A_1(温度范围 $1670<T<2270$K)。

(ii) 工程用混合 U，Pu 碳化物燃料用 m_1+O_2 来表征，即含氧量>1000ppm。Nitzki 和 Matzke(1975)在温度范围 1770—2020K 测定了在这种材料中的钚自扩散。相应的扩散系数由图 4-27 中直线 B_1 表示。由于这些碳化物具有较大量的金属杂质和氧，预料会发现扩散系数靠近含杂质的线段 A_1，而不是在固有的线段 A_0 之上。一方面，直线 B_1 表示含 m_1 金属杂质和 O_2 氧的基体在典型的温度范围 $T\leqslant 2170$K 的自扩散。另一方面，图 4-27 的 B_1 直线在图中高位置如果主要是空位生成的较高熵的结果，则 B_1 应该仍然表示出一种本征空位生成机制。这种矛盾可以解答如下：如果不是全部，也是大部分氧将取代碳亚点阵上

的碳并在此方式中局部减弱周邻金属原子的键，这样就降低了 Schottky 缺陷能。在这样一种伪本征缺陷上空位生成熵应与纯本征缺陷的相近。所以，最终的值 ΔG_i^v 将变得比靠近金属杂质原子的非本征 ΔG_i^* 要小些。表 4-14 中选出与燃料相关的 U 和 Pu 自扩散数据给出于表 4-15。$MC_{0.9}O_{0.1}$和 $MC_{0.5}N_{0.5}$中 Pu 自扩散系数是由 Bradbury 和 Matzke(1983)确定下来的。

• p. 258 •

表 4-15 U 和 Pu 在纯碳化物与氮化物、工程纯度与掺杂裂变产物的燃料中的堆外自扩散系数

系	D_0 (cm^2/s)	ΔH (kJ/mol)	ΔH (eV)	T 范围 (K)	注释[f]	文献[g]
(A) 纯 UC、UN 和 UO_2						
U 在 UC 中	11.7	595	6.18	1870—2270	s.c.	(1)
U 在 $UC_{0.98}$中	~0.01	435	4.52			(2)
U 在 UN 中	1.24×10^{-3}	482	5.01	1910—2110	s.c. p_{N_2}=10mbar	(3)
	5.43×10^{-3}	482	5.01	1910—2110	s.c. p_{N_2}=10^3mbar	(3)
U 在 $UO_{2.00}$中	0.65	535	5.56	1570—2270	s.c.	(2)
(B) 工程用纯 MC 和 MN						
Pu 在 MC_{1-x}中	0.012	402	4.17	1570—2079	芯块，"O_2"	(2)
U 在 MC_{1-x}中	4.8×10^{-3}	402	4.17	1570—2070	芯块，"O_2"	(2)
Pu 在 $MN_{0.98}$[a] 中	0.25	497+19	5.16	1770—2070	p_{N_2}=530mbar	(4)
Pu 在 $MN_{1.01}$[a] 中	0.02	453±14	4.70	1770—2070	p_{N_2}=530mbar	(4)
(C) 掺杂裂变产物原子的 MC 和 MN						
U 在(U,Zr)$C_{0.96}$[b] 中	~12	~586	~6.08	1750—2300		(5)
Pu 在 MC[c] 中	2.3×10^{-4}	274±38	2.85±0.4			(6)
Pu 在 MN[d] 中	1.1×10^{-3}	361±38	3.75±0.4	1420—1920		(7)
Pu 在 MN[e]中	5.6×10^{-7}	279±29	2.90±0.3	1420—1920		(7)

[a] 燃料添加碳和氧；测定在恒定 p_{N_2} 下完成；[b] 1.9%和 3.9%的 Zr，D_0 和 ΔH 是仅在三个温度下获得的；[c] 掺杂若干种裂变产物元素，模拟 1.7at.%燃耗；[d] 掺杂若干种裂变产物元素，模拟 3at.%燃耗；[e] 掺杂若干种裂变产物元素，模拟 10at.%燃耗；[f] s.c.=单晶；[g] 参考文献：(1)Matzke 等(1974)，(2)Matzke(1988)，(3)Fritz(1988)，(4) Bradbury 和 Matzke(1978)，(5)Inoue 和 Matzke(1980)，(6)Benedict 等(1977)，(7)Bradbury 和 Matzke(1980)。

4.4.3.4 纯的和工程用 MX 型燃料中空位生成和迁移焓，以及过渡族金属掺杂的影响

在温度 $T\leqslant0.5T_m$ 时，由裂变率引起的金属空位具有足够长的寿命，有助于运行中的核燃料的自扩散和杂质扩散。为了解和描述最终的堆内动力学，所以有兴趣进行堆外试验，在这些试验中，自扩散激活能 ΔH_M 分成空位生成的贡献 ΔH_f^v 和迁移的贡献 ΔH_m^v。

• p. 259 •

通过淬火和退火实验进行了这类堆外试验(Matsui 和 Matzke，1980；也见 Matzke，1990)。对化学计量的纯 UC 以及工程用纯 UC，UCN 和 UN，表 4-16 给出了结果。可以保

证，此表中由工程用纯材料得到的迁移能，对纯材料也是可靠的。所以，UC 的 ΔH_m^v 用于确定 ΔH_f^v，其中利用已知的纯化学计量 UC 的自扩散激活能 $\Delta H_U=6.1\text{eV}$。相对于迁移能而言，最终值 $\Delta H_f^v=3.7\text{eV}$ 要比由 f.c.c. 金属中扩散的预料值大得多。预料氮化物中的相应的空位生成能甚至更大。

表 4-16　在纯和工程纯 UC、U(C,N)和 UN 中空位生成和迁移焓的近似值(全部单位为 eV)

	UC	U(C,N)	UN
ΔH_m^v	2.4±0.5	3.3±0.5	~3.4
$\Delta H_f^{v\,a}$	3.7±0.4	—	—
$\Delta H_U^{a,b}$	6.1	—	—
ΔH_f^{*}	1.55±0.2	1.8±0.3	~2.2
ΔH_U^{*}	3.95	5.1	~5.6
$\Delta H_m^v/\Delta H_U^{*}$	~0.61	~0.65	~0.61

[a] 来自纯 UC 的值，杂质为 m_0 和 O_0，见表 4-14；　[b] $\Delta H_U=\Delta H_f^v+\Delta H_m^v$，$\Delta H_U^*=\Delta H_f^*+\Delta H_m^v$.

分别在纯 UC(含 m_0 金属杂质)和工程用 UC(含 m_1 金属杂质)中的空位生成能 ΔH_f^v 与 ΔH_f^* 的比较说明，由于空位杂质相互作用而使 ΔH_f^v 急剧减小。这意味着，所有工程用 MX 型燃料中的自扩散机制敏感地依赖于金属杂质含量，否则，在工程上可行的温度 $T\leqslant 2200\text{K}$ 下燃料制造将是不可能的。

在过去的 30 年中，对掺杂碳化物燃料中扩散问题的兴趣在不断变化。60 年代，UC 的掺杂是企图为了改进碳化物的肿胀行为。后来，研究了下述金属掺杂对铀自扩散的影响，这些掺杂是在碳化物粉末中填加镍(作为辅助烧结剂)和在粉末工序中非人为地引入诸如 Fe、Ta 和 W 金属到碳化物和氮化物中。最后，为了研究燃耗增长对铀和钚自扩散的影响，碳化物和氮化物用个别的裂变产物原子或全谱固态裂变产物掺杂。

在基质晶格中存在浓度 c 的金属杂质 I，使超出阈值 m_0 达到约 2at%，这引出两个问题：

(i) 浓度 c 对自扩散系数 $D_M(c)$的影响怎样？

(ii) 在基质晶格中杂质的扩散系数 $D_I(c)$怎样？

问题(i)：对一种 f.c.c. 金属，预示出自扩散系数 D_M 和金属杂质浓度 c 间的一种线性关系式(Lidiard，1960；也见 LeClaire，1962)：

$$D_M(c)=D_M(0)(1+bc) \tag{4-7a}$$

Lidiard 模型给出因子 b 的表达式：

$$b=-18+\frac{36}{11(1-f_I)[D_I/D_M(0)]} \tag{4-7b}$$

式中，f_I 是相关因子，后一个因子表示在纯基质中杂质扩散系数与自扩散系数之比。

Matzka(1974)，Routbort 和 Matzke(1974)研究了在掺杂了 Fe，Ni，V，Ta 和 W 的 UC 中铀的自扩散，Inoue 和 Matzke(1980)研究了在掺杂了裂变产物元素 Y，Zr，La 和 Ce 的 UC 中铀的自扩散系数。这些研究的结果如下：

(a) 方程(4-7a，b)至少也是近似地可用于以 UC 作为基质的基体中。

(b) 证实了先前的推测，即金属杂质 Fe，Ni，V，Ta 和 W 加剧了铀在 UC 中的自扩散。

在温度 $T<1870K$ 时，这种加剧变得更为猛烈。

· p. 260 ·

(c) 裂变产物 Zr 对 U 自扩散有一种强的阻滞作用，而 Y 和 Ce 的这种阻滞作用仅仅是轻微的($b<0$)。正相反，La 则加剧在 UC 中的自扩散($b>0$)。

问题(ii)：只有少量的实验用来回答第二个问题。在化学计量的 UC 中，研究过两种杂质：Matzke 等(1975)研究了 2020—2370K 温度下的 W 杂质扩散，Dyment 等(1976)研究了 2073—2535K 温度下的 Fe 杂质扩散。对 UC 中 W，实验结果给出 $D_W>D_U$(D_W 为 D_U 的 10—100 倍)，并因此由方程(4-7b)证实方程(4-7a)中的 $b>0$，正如上述所得到的结果(a)和(b)那样。Fe 扩散的结果表明，Fe 在 UC 中是一种超快扩散元素，不能用空位扩散机制予以解释，因此就不能使用方程(4-7a)。

最后，Routbort 和 Matzke(1975)研究了温度范围 1470—2470K 下晶粒尺寸 20—100μm 的纯 UC(C/U 比为 0.93、1.0、1.15)、U_2C_3 和 UC_2 中的晶界自扩散。此外，UC 掺杂(0.34—2.25)%的 W、(0.15—2.41)%的 Ta 和 0.5%的 V。对按照 Fisher-Whipple 的分析(Fisher，1951；Whipple，1954)所假定的晶界宽度 $\delta=0.4nm$，给出了纯 UC(0.012%金属杂质)中的结果。对 C/U＝1.0 及 0.93 情况，晶界自扩散系数 D_b 遵从 Arrhenius 关系式，见表 4-17。

表 4-17　纯 UC 中晶界自扩散性质

$D_{0b}(cm^2/s)$	$\Delta H_b(kJ/mol)$	C/U
0.18	314	1.0
3.58	288	0.93

这些结果归纳如下：

(1) 在 UC 中，晶界自扩散比体积扩散要快 10^3—10^5 倍。C/U 比有显著的影响。

(2) 在 β-UC_2 中的 D_b 比 $UC_{1.0}$中约高 10 倍，而比 α-UC_2 中约低 3 倍，在 α-β 转变时有一种显著的不连续性。

(3) 金属掺杂 W，Ta 和 V 都阻滞晶界自扩散，但 C/U 比的影响必须予以考虑。

(4) 由 Schroerschwarz 和 Lindner(1966)所得到的在 $UC_{0.94}$中用 Zr，N_b 和 M_0 示踪原子沿晶界的扩散数据，类似于由 Routbort 和 Matzke(1975)在 $UC_{0.93}$中对晶界自扩散所得到的数据。这就指出，对于金属原子在晶界中的迁移性而言，C/U 比比金属种类更为重要。

4.4.4 燃耗的影响和 U，Pu 及裂变产物的扩散

4.4.4.1 燃耗化学

没有因裂变产物原子生成而使燃料成分发生变化方面的知识，就不懂得燃耗 $F>3at.\%$情况下的碳化物和氮化物的性能。每一种重金属原子 U 和 Pu，都裂变产生两种“杂质”原子，在运行状态下可以在下述地点发现这两种“杂质”原子之一：

· p. 261 ·

(a) 在原来的燃料晶格中作为置换的杂质而存在于金属亚点阵处或其中的一部分形成；

(b) 固态沉淀相；

(c) 液态或气态沉积于气泡群中，以上三种情况都是在燃料基体中或晶界上；

(d) 释放到燃料棒中可达的自由空间(燃料-包壳间隙、制造气孔或裂变产生的气孔、裂变气体贮存腔)。

在研究假想事故时的燃料性能,即当研究特殊同位素(例如碘)在其衰变链期间通过燃料晶格的迁移过程时,才对堆中裂变产额方面的知识感兴趣。在这种情况中,要知道它的瞬时总量和计算它的释放,如见 Gardani 和 Ronchi(1991)。对于正常运行下的燃料性能,则对最大量的长寿命和稳定裂变产物的行为更感兴趣。

定量地研究裂变产物化学问题属于放射化学领域。它要求计算各种原子核素的产生率,这些核素的同位素具有不同的半衰期。在给定时刻每种同位素产生之后的构成与寿命研究依赖于:

(i) 关于 U、Pu 和更高原子序数的锕系元素的初始燃料成分;

(ii) 反应堆中子谱;

(iii) 堆内停留时间和堆外冷却时间。

还需要计算机程序和某给定堆的特定中子谱。图 4-28 示出一个在 16at.%燃耗后和停堆时的^{239}Pu 在快堆谱中的裂变产物分布的例子。随着堆外冷却时间的延长,由于放射性衰变,产生的这种分布稍有变化,即 Mo、Pd 和 Nd 量稍有增加,Ru 和其它裂变产物量则稍有减少。在图 4-28 中,这些变化用箭头指出。

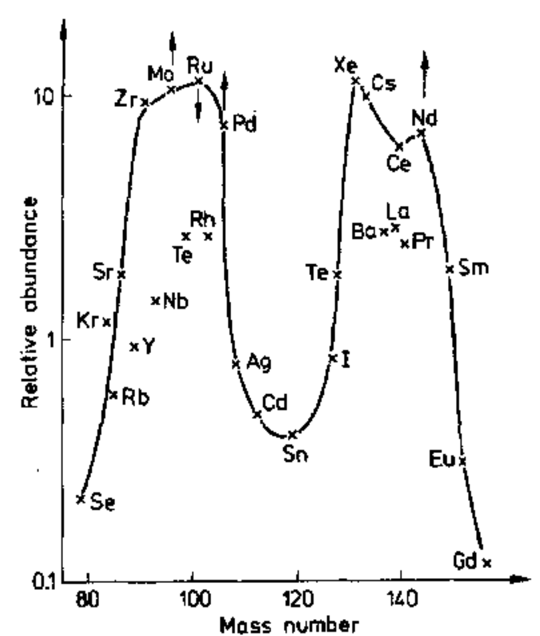


图 4-28　16at%燃耗后和停堆时的^{239}Pu 在快堆谱中的裂变产物分布。箭头指出随着冷却时间加长,最大量的几种裂变产物量的变化

主要由 Haines 和 Potter(1975),Kleykamp(1977),Benedict(1977,1980),Holleck(1984),Fee 和 Johnson(1975)分析了碳化物和氮化物中各种裂变产物的化学行为,也见 Matzke(1986a)的详细摘要。

表 4-18 给出一年冷却时间后^{239}Pu 的裂变产物分布之一例。可以把该表看作是各种裂变产物的相对分布量的倾向性。此外,该表最后两列中,指出各裂变产物与碳、氮和锕系原子生成的化合物形式。

· p. 262 ·

通过对掺杂"人工"裂变产物原子的碳化物和氮化物的晶格参数测量,首次指出了裂变产物对碳化物和氮化物晶格的影响(Benedict,1977)。随燃耗增加,由于 Zr 原子置换裂变了的 U 和 Pu 原子,MC 晶格参数减小;而因 Zr 所致的晶格收缩,则由较大原子半径的稀土原子在 MN 中的溶解所补偿,所以 MN 的晶格参数实际上保持不变,见表 4-12 中最后一列。

其次,必须解决随燃耗增长燃料的 X/M 比变化的修正问题。稀有气体 Kr 和 Xe,以及像 Cs 和 I 这样的挥发性裂变产物既不与碳化物、也不与氮化物燃料发生化学反应。这就剩下表 4-18 中的三组裂变产物——碱土金属、4d-金属和稀土元素,它们与碳化物和氮化物的化学反应必须予以定量,因为这将大抵上决定化学计量的变化。难说碳化物和氮化物

表 4-18 100 个 ^{239}Pu 原子裂变产生的主要裂变产物(at.%)的近似分布;总产额为 200%

	含量 (at%)	化合物 MC	化合物 MN
(A) 惰性气体			
Xe	22.8	—	—
Kr	2.5	—	—
(B) 挥发性裂变产物			
Cs	19.2	—	—
Rb,Te,I	5.8	—	—
(C) 碱土金属			
Sr,Ba	10.1	BaC_2,SrC_2	Ba_3N_2,Sr_3N_2
(D) 4d 金属和 Ag			
Zr	19.4	一碳化物,二碳化物	与 U、Pu 的金属
Mo	22.4	和倍半碳化物	间化合物
Ru	21.9		
Pd	13.0		
Y,Nb,Tc,			
Rh,Ag	15.0		
(E) 稀土元素和 La			
Ce	12.8	一碳化物和	一氮化物
Nd	13.8	倍半碳化物	
La,Pr,Pm,			
Sm,Eu,			
Gd,Tb	16.3		
Δx(at%)		$\Delta C \approx -0.7$	$\Delta N \approx +2.1$

中的 Xe,Cs 的非化学计量缺陷群是否会影响 X/M 平衡。氧化物燃料中情况较为复杂,因为 Cs 和 Xe 是可以带电荷的。由表 4-18 最后两列易见,裂变产物的碳化物,特别是 C/M >1 的裂变产物的碳化物,比裂变产物的氮化物的量更多。此外,在氮化物中,4d 裂变产物消耗 U 和 Pu 而生成金属间化合物(U,Pu)(Pd,Ru,Rh)$_3$,从而释放出额外的氮原子。这样,基于上述考虑,氮化物中 N/M 随燃耗增长而变大,而碳化物中 C/M 随燃耗增长而变小。

对碳化物已研究过的另一因素是制造状态燃料中作为杂质存在的氧的作用。按照 Kleykamp(1977),这些氧将优先氧化稀土元素,这样,就会减少 C/M 的降低,当然与存在的氧量有关(Bradbury 和 Matzke,1980)。

· p. 263 ·

4.4.4.2 燃耗对 U,Pu 自扩散和裂变产物扩散的影响

能够在辐照过燃料上研究裂变产物量的增多对各种燃料性能的影响,只不过难度太大。一种重要的和方便的方法是在模拟燃耗的燃料上研究其性能变化。然而,必须谨慎对

待此法所获结果。对某些性能，此法似乎只限于能够给出大致倾向，而对其它的性能，例如晶格参数测量，则可以是较可靠的。理由如下：

(i) 与氧化物燃料大不相同，对 MX 型燃料，几乎不可能制备出具有符合表 4-18 中与燃耗相关的 Δx 变化的燃料和裂变产物成分；

(ii) 模拟燃耗的燃料并不含必需的挥发性裂变产物，除非通过加速器注入，另外可能难于获得恰当尺寸分布的裂变产物相；

(iii) 此法不能恰当地再现出关于晶粒尺寸和气孔径向分布方面的燃料组织。

因此，由模拟燃耗的燃料所确定的性能变化需要细心解释。出于这个原因，在工程用纯 MC 和 MN 中，就得到 U 和 Pu 的自扩散激活能分别对 C/M 和 N/M 比的依赖性正好相反(见图 4-26)，如果把这些关系式用于表 4-18 中与燃耗相关的 Δx 变化，就等于接受一种新观点。首先，对 C/M＝1 和 N/M＝1 的碳化物和氮化物，应该预期到，这两种燃料的金属自扩散激活能随燃耗增加而减小。倘若按扩散机制，即指数前置因子 D_{OM}并不受燃耗的激烈影响，这就意味着此两种燃料中自扩散随燃耗增加而变得更快些。

至于裂变产物扩散，对 MC 和 MN 只有很少的定量数据，关于燃耗影响方面的数据就更少。4.4.2.2 节中关于非本征点缺陷和它们的原子半径的讨论导致的结论是，在非本征点缺陷产生之后，所有裂变产物都在辐照引起的空位群中寻找它们在晶格中的第一"停留位置"，它们只能通过与其相邻的空位交换位置而离开这些位置，就是说，它们能够仅仅通过空位扩散机制完成择优迁移而到达下一个合适的尾闾。迁移过程中由于 β 衰变而改变这些核的化学性能，使得情况更加复杂化。4.5.2.3 节中指出了原子输运的另外可能性，直接与高能裂变碎片相互作用对金属亚点阵上的自扩散和杂质扩散几乎没有贡献。在表 4-15 中，给出了直至 3.9%Zr 对次化学剂量 UC 以及模拟燃耗的工程用纯 MC，$MC_{0.8}N_{0.2}$和 MN 中的铀自扩散影响的若干例子。

· p. 264 ·

Bradbury 和 Matzke(1980)在 1470—1930K 温度范围内测量了模拟 3at%和 10at%燃耗的$(U,Pu)C_{0.8}N_{0.2}$和(U,Pu)N 中的钚扩散，见图 4-29。这两种燃料表明，对第一种 3at%燃耗，D_{Pu}是变大了，该燃耗类似于因掺杂 3d 和几种 5d 过渡族金属而扩散强化。然而，模拟 10at%材料的扩散系数就需要详细分析样品的所有化学成分以及 C，N 和 O 在燃料晶格、裂变产物相和 MO_2 相中的配置。不幸，模拟 3at%和 10at%燃耗的碳氮化物及氮化物燃料成分分析的比较表明，C/M 和 N/M 比的总变化与理论上的分配是与表4-18所需要的 ΔC 和 ΔN 相矛盾。此外，这两种燃料含有的氧部分以 MO_2 形式沉淀。这样，就难于由模拟 10at%燃耗成分的 Arrhenius 曲线来推断 $F=10$at%时的真实情况。

4.4.4.3 碳化物和氮化物燃料中的裂变气体扩散

通过辐照后燃料的堆外气体释放实验，在一定程度上能够研究挥发性裂变产物原子的扩散。这类实验主要是在美国和欧洲于 50 年代末至 70 年代中期进行的。必须在下述方面对测量气体释放的条件进行精心设计：

(i) 燃料几何形状(粉末的体积/面积比，粗大颗粒，球状或芯块等)；

(ii) 燃料中气体产生时以及释放时的燃料温度；

(iii) 燃料晶格中的气体分布和损伤剂量。

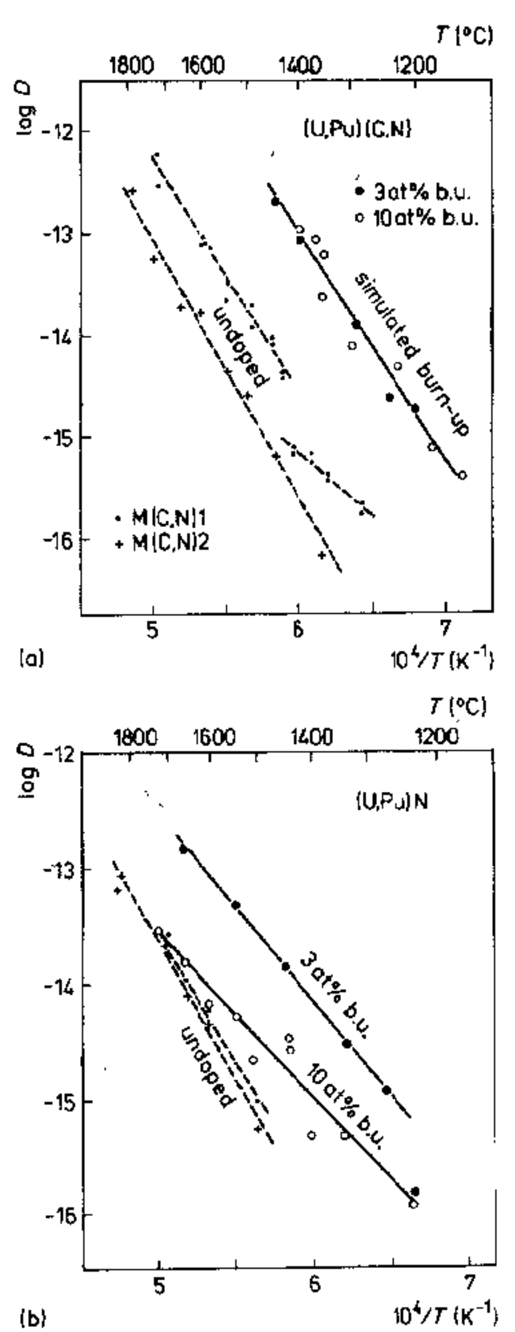


图 4-29　在超化学计量的、模拟燃耗的 $MC_{1+x-z}N_z$ 和 MN 中 Pu 扩散的 Arrhenius 图，$M=U_{1-z}Pu_z$[数据取自 Bradbury 和 Matzke (1980)]。(a)$x\approx0.2$，$0.133\leqslant z\leqslant0.195$。未掺杂的 $M(C,N)_1$ 中金属杂质为 0.31%，$M(C,N)_2$ 中为 0.275%(Matsui 等,1978)。(b) $z\approx0.18$；未掺杂的 MN(Bradbury 和 Matzke,1978)

在任何环境条件下，通过裂变或离子注入而在燃料中的气体产生会造成晶格损伤，在有了这种晶格损伤的情况下，气体原子将相互影响并将影响气体迁移至(a)表面和(b)陷井(气泡群)的细节。因此，在释放率和气体扩散系数 Dg 之间基本上不存在简单的关系式，此外可以通过“爆裂”引起最初的气体释放以及阶段性地释放(Matzke,1971)。

· p. 265 ·

已几次审慎地评价了 UO_2、UC 和 UN 的现有实验数据(如见 Matzke,1979b,1986a,1987a)。对“在无损伤的 UC 晶格中的无扰动 Xe 扩散”，Matzke 推荐一个 Arrhenius 关系式：

$$\Delta H_g = 3.67 \pm 0.22(\text{eV}) \qquad D_{og} = 0.3 \pm 0.1(\text{cm/s}) \tag{4-8}$$

与这种扩散系数相关的条件相反，正常运行条件(即 $0.35T_m<T<0.7T_m$)下的裂变气体模型需要一个气体扩散系数 D_g，它支配挥发性原子和气体原子在其产生后的停留地点至下一个气泡的迁移过程。事实上，它们必然要穿过燃料基体而迁移，在给定温度 T 和燃耗 F 下，燃料基体具有一定的位错网络、晶格空位浓度和与裂变率 dF/dt 处于动态平衡的非本征点缺陷。在温度高于 $0.5T_m$ 时，这不是极严重的，因为随着温度升高，裂变率引起的若干现象通过燃料晶格的热激活效应而被迅速地掩盖了。在 $T<0.5T_m$ 时，情况则正好相反，裂变率起着支配作用，见 4.5.2 节。

对 UN 和混合型氮化物，没有相当于导出方程(4-8)的那些实验结果，对 UC 则有实验结果。所以，基于下述过程计算相应于该关系式中的裂变气体扩散系数。Blank 等(1980)对铀基金属燃料、UO_2 和 UC，在 $T<0.5T_m$ 温度范围比较了裂变气体气泡群的 TEM 结果和气体扩散系数，得出适用于这三种燃料的关系式

$$D_g(0.5T_m) = f_g \times 10^{-14}\text{cm/s} \tag{4-9}$$

其中，$1.0<f_g<3.0$。由此得出结论：UN 也应该遵从这一规律，且把该 D_g 值作为计算裂

变气体扩散系数的起点，对氧化物、碳化物和氮化物来说在 $T<0.5T_m$ 时都是近似可靠的，如 4.5.2.4 节所述。

4.4.5 热性能和弹性性能

这些性能包括定压比热容 $c_p(T)$、与燃料密度 $\rho(T)$ 相关的热膨胀系数 $\alpha(T)$ 和弹性常数：(i)单晶弹性常数与(ii)多晶的各向同性固体的弹性常数，以及它们对温度的依赖关系。它们均包容在固体热力学范畴中，这些固体具有由晶格振动谱或弹性连续体频谱给出的固体能量值(Debye 理论)。在导电性的碳化物和氮化物中，自由电子为定压热容提供一个附加的贡献 $\Delta c_p=\gamma T$。本丛书第 11 卷全面论述这一题目。所以，在此仅当必要时才援引详情，如 4.4.5.3 节中弹性常数情况。

4.4.5.1 比定压热容

这里，我们主要关心一碳化物、倍半碳化物和一氮化物的室温至各自熔点间的 c_p 数据。

• p. 266 •

这些数据要用于(i)设计瞬态条件下的热传导模型和(ii)作为按下述关系式定义的热性能的计算基础：

$$\Delta H(T)=\int c_p(T)\mathrm{d}T \tag{4-10a}$$

$$\Delta S=\int \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T \tag{4-10b}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \tag{4-10c}$$

能够易于作出这些积分并且这几种热函数在几种数据收集中被列表给出。所以，在此只讨论 c_p。对 $T\geqslant 298\mathrm{K}$ 的实验 c_p 值通常用一个带有 4 或 5 个拟合参数(a—e)的关系式来表达

$$c_p(T)=a+bT+cT^2+dT^3+\frac{e}{T^2} \tag{4-11a}$$

近来，Hayes 等(1990c)定义了一个用于 UN 的不同关系式，它也有 5 个拟合参数并与晶格振动物理学等联系起来。

$$c_p(T)=a\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T)-1]^2}+CT+\frac{d}{T^2}\exp\frac{e}{T} \tag{4-11b}$$

当视此方程中 $\theta=b$ 时，则可以把有关燃料化合物的拟合参数(以字符 a—e 表示)收集在表 4-19 中。表中 UC 和 UN 两种情况，每种化合物都给出两组参数，以便证实是否引入一种新的理论来评价实验数据解释的变化。

需对表 4-19 作些说明。关于核碳化物和氮化物的 c_p 数据的早期文献是有点混淆的，这是由于下述事实，即在 70 年代初才认识到在温度 $T>0.6T_m$ 时 $c_p(T)$ 曲线显示出一种强烈的上升趋势。所以，显然最初怀疑的是 Conway 和 Flagella(1969)关于 UN 的 c_p 数据。Oetting 等(1973)通过他们对 UC，特别是 U_2C_3 的实验证明了曲线的上升是真实的，然而不幸的是，他们所报道的一个 U_2C_3 的 $c_p(T)$ 关系式不能再现他们在 $T>1500\mathrm{K}$ 时的实测数据，并且他们的 UC 的 $c_p(T)$ 关系式也极平坦。更不幸的是，这些及其它与后来计算值不

符的 $c_p(T)$ 关系式，被用于一份编辑了 U—Pu—C 系热及热力学函数的报告(ANL-AFP-8，1975)中。在这份报告中，又基于纯化合物的不充分的 $c_p(T)$ 数据而把当时尚缺乏的混合型碳化物 MC 和 M_2C_3 的 $c_p(T)$ 关系式作出图来。

表 4-19 方程(4-11a)和(4-11b)的各系数。如 T 以 K 计，则 c_p 量纲为 J/(mol·K)[a]

序号	燃料	T_{max}(K)	a	b	c	d	e
(1)[b]	UC	2780	50.984	2.572E−2	−1.868E−5	5.716E−9	−6.187E5
(2)[d]			62.267	−4.01856E−3	6.3037E−6	0	−1.02046E6
(3)[d]	$UC_{1.5}$	1670	75.354	−2.3947E−2	2.0689E−5	0	−1.4532E6
(4)[b]	$PuC_{0.84}$	1875	57.876	−1.4497E−2	7.7085E−6	8.6156E−9	−6.5548E5
(5)[b]	$PuC_{1.5}$	2285	78.0375	−3.9955E−2	3.5225E−5	0	−1.08836E6
(6)[f]	UN	3000	51.14	367.5	9.491E−3	2.6415E11	18081
(7)[c]		2628	54.149	2.2817E−3	4.374E−6	0	−6.816E5
(8)[e]	PuN		50.2	4.19E−3	0	0	−8.37E5
(9)[g]	MN	1800	45.38	1.09E−2	0	0	0

[a] 第 2 列的下限温度始终是 298K；字符 M 表示 $U_{0.8}Pu_{0.2}$，显然没有 MC 的 c_p 实验数据；方程(4-11b)只适用于第 6 行；[b] Holley 等(1984)；[c] Tagawa(1974)；[d] Oetting 等(1973)；[e] Spear 和 Leitnaker(1967)；[f] Hayes 等(1990c)；[g] Alexander 等(1970)。

• p. 267 •

Holley 等(1984)给出了锕系元素碳化物的可得到的热和热力学数据的最终评价。其中包括与核燃料有关的所有纯碳化物的 $c_p(T)$ 关系式(除了 U_2C_3 的一个关系式外)。所评价过的纯碳化物的各关系式均列于表 4-19 中，仅仅 $UC_{1.5}$ 的系数取自 Oetting 等(1973)，但后者在 1500K 以上时是不可靠的。所以，在图 4-30 中，该曲线的 $T>1500$K 部分由评价过的实验数据所取代。在图 4-31 中，给出了 PuC，$PuC_{1.5}$ 的 c_p 曲线，同时也给出了 UC 的曲线以便比较。显然，没有混合型碳化物的测量数据。

较少涉及氮化物的情况。Tagawa(1974)的 UN$c_p(T)$ 关系式最近由 Hayes 等(1990d)作了修正，后者在其评价中引入了 Conway 和 Flagella(1969)的数据。评价后所得关系式

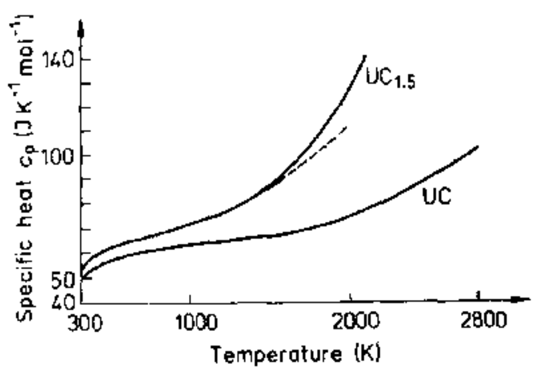


图 4-30 UC 和 $UC_{1.5}$ 的 $c_p(T)$ 关系式。对 $UC_{1.5}$ 曲线，直至 1500K 是利用方程(4-11a)和表 4-19 第 3 行参数表示的，1500K 以上则使用了评价后的实验数据，因为表 4-19 参数已不能表示实验值

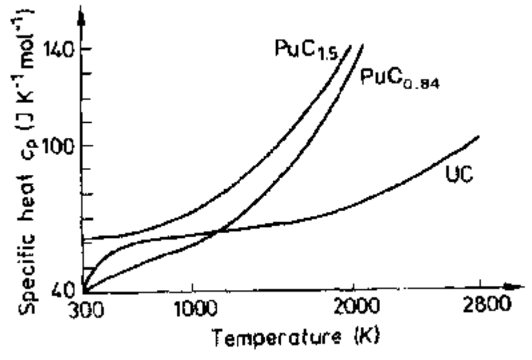


图 4-31 $PuC_{0.84}$ 和 $PuC_{1.5}$ 的 $c_p(T)$ 关系式。为了与 UC 的关系式进行比较，也表示出了表 4-19 第一行的参数。未知的 $U_{0.8}Pu_{0.2}C$ 的 $c_p(T)$ 值应该落在 UC 和 $PuC_{0.81}$ 的曲线之间(见图 4-32)

列于表 4-19 第 6 行。图 4-32 示出 UN,PuN 和 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 的 $c_p(T)$ 关系式。如果要对混合型氮化物数据进行修正的话,那么按类推法可以料到,在图 4-31 中 $U_{0.8}Pu_{0.2}C$ 的 $c_p(T)$ 曲线要在低温和高温段处于 UC 和 PuC 的曲线之间。

· p. 268 ·

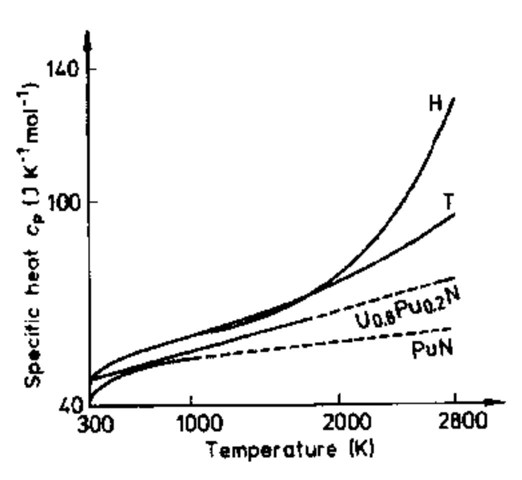


图 4-32 Hayes 等(1990d)和 Tagawa(1974)给出的 UN 的 $c_p(T)$ 关系式,分别标以字母 H 和 T。还示出 PuN 和 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 的曲线。$T>$ 1000K 时,PuN 的实验数据可能是不可靠的

4.4.5.2 热膨胀和密度

(A) 述评

按着 Eshelby(1954)的一个定理,晶态固体的热膨胀 $\Delta L/L_0$ 可以写作

$$\frac{\Delta L(T)}{L_0}=\frac{\Delta a(T)}{a_0}+\frac{1}{3}\frac{\Delta N(T)}{N_0} \qquad (4\text{-}12)$$

式中,a_0 为参考温度下的 X 射线晶格参数;$\Delta a(T)$ 为温度 T 时 a_0 的增量,$\Delta a(T)=a(T)-a_0$;量 N_0 为环境温度下所占有的(分子)晶格位置数;$\Delta N(T)$ 为温度 T 时的(分子)Schottky 缺陷数。仅对于 $T>0.6T_m$ 时,量 ΔN 才变得是显著的。在一些密堆积的金属中,接近熔点时的 $\Delta N/N_0$ 比为 3×10^{-4} 量级。在高于 $0.7T_m$ 时,方程右端第一项为 10^{-2} 量级,第二项为 10^{-4} 量级,一般来讲晶格中的空位生成对 $\Delta L/L_0$ 仅给出一个小的修正,但提供一个事实:与 X 射线的晶格参数测定结果相比,由膨胀测量法所得到的宏观膨胀测定总是给出较大的(或稍大的)值。在同一个样品上,通过确定直至高温的 $\Delta L/L_0$ 和 $\Delta a/a_0$,方程(4-12)被用来求出铝中单和双 Schottky 缺陷的生成能 ΔH_f^v(Simmons 和 Baluffi,1960)。由于要求很高温度,该法用于难熔陶瓷可能是困难的,而使用另外的方法来确定 UC 的 ΔH_f^v;见表 4-16。

对下述两种截然不同温度范围内的核碳化物和氮化物的热膨胀和密度变化是感兴趣的:(a)适用于反应堆正常运行情况的 $300\text{K}\leqslant T\leqslant0.6T_m$;(b)适用于反应堆非正常和假想事故情况的 $T>0.6T_m$ 直至熔化温度以上。

(a) 需要 $300\text{K}\leqslant T\leqslant0.6T_m$ 温度下的碳化物和氮化物燃料芯块的线膨胀系数,以用于计算径向温度梯度下的热弹性应力。此外,它与不锈钢包壳(但其处于较低温度下)的较大热膨胀系数一起共同支配着芯块包壳间隙宽度,因而支配着其热阻,见 4.2.2.2 节。当然还得同时考虑芯块开裂后碎块的径向重定位。

(b) 由于热膨胀所致的燃料密度变化,对非正常瞬态情况下的 Doppler 反应性效应可以起到一定作用。与金属燃料相比较时,在装载陶瓷燃料堆芯的较软中子谱中随着温度升高而产生一种负反应性效应(Waltar 和 Reynolds,1981)。Sheth 和 Leibowitz(1975)完成了在燃料熔点及其以上温度下的热膨胀测定,也见 Matzke(1986a)所收集的数据。

为了以一个共同的基础来表达所有膨胀数据,可以以下面的相同形式给出两种测量结果:

$$\frac{\Delta L(T)}{L_0}=\frac{L(T)-L_0}{L_0}$$

$$\frac{\Delta a(T)}{a_0} = \frac{a(T) - a_0}{a_0} \tag{4-13a}$$

式中，L_0 和 a_0 取 $T_0=298$K 时的值。

在更大的温度范围 $T_0 \leqslant T < T_m$ 上，膨胀曲线可以显示出可观的曲率而由幂级数来近似表达，例如，

$$\frac{\Delta L(T)}{L_0} = A + BT + CT^2 + DT^3 + \cdots\cdots \tag{4-13b}$$

• p. 269 •

式中，参数 A 由 $T=T_0$ 和方程左端等于零的条件而确定。热膨胀系数 $\alpha(T)$ 定义为

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0}\frac{d\Delta a(T)}{dT} = B + 2CT + 3DT^2 + \cdots\cdots \tag{4-13c}$$

它是由膨胀测量法所得数据类推出来的。因要用一个简单关系式计算一个固体在 $T>T_0$ 温度下的长度，所以定义一个平均线膨胀系数 α_m，即

$$L(T) = L_0[1 + (T - T_0)\alpha_m] \tag{4-14a}$$

或

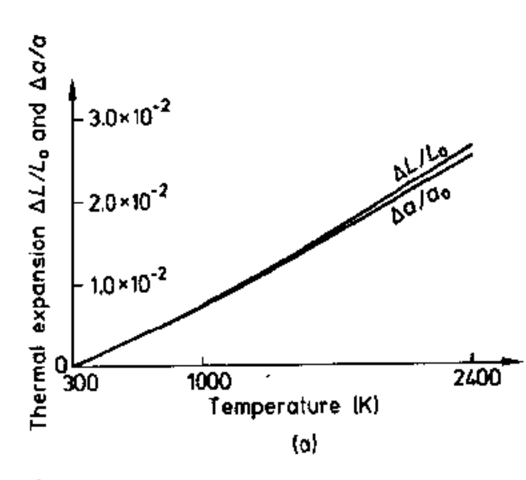
$$\alpha_m(T) = \frac{1}{L_0}\frac{L(T) - L_0}{T - T_0} \tag{4-14b}$$

这样，α_m 就是一个非常方便实用的量，但它不是直接描述固体诸如 $\Delta a/a_0$ 和 $\alpha(T)$ 这样的物理性能。为了进行后面的讨论，有关的文献中数据均转换为方程(4-13a)形式。如果只有列成表格的 $\alpha_m(T)$ 值可用，除非另有说明，则均用方程(4-14a)在假定 $T_0=293$K 情况下转换为 $\Delta L/L_0$。最终的参数 A，B 等收集在表 4-20 中。为便于讨论，图 4-33 至图 4-36 作出了几条膨胀曲线。使用表 4-20 参数和方程(4-13a)—(4-14b)，可以容易地计算出需要的任何膨胀数据。

(B) 热膨胀数据

1960—1970 年间确定出了大部分碳化物数据，例如参见由 Russell 等(1964)编辑的文集(the proceedings of the Harvall Conference on"carbides in nuclear energy")和 Andrew 与 Latimer(1975)的报告。至于氮化物，除了 UN 之外，主要兴趣在于 FBR 燃料成分 $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$。

取自各参考文献(它们也是表 4-20 参数的依据)的这些膨胀曲线的比较导致下述观察结果：



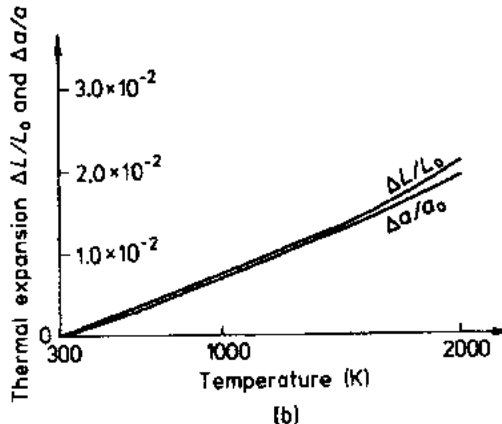


图 4-33 块状样品的热膨胀 $\Delta L/L_0$ 和 X 射线测定的粉末样品的 $\Delta a/a_0$ 间的比较，样品材料为：(a)UC；(b)U_2C_3。定性上看，符合方程(4-12)。参数取自表 4-20 第 1，2，4，5 行

表 4-20　用于按方程(4-13a)—(4-15)计算热膨胀和密度的参数

序号	组分	方法[n]	T(K)	A	B	C	D
(1)[a]	UC	X	298−2350	−2.8103E−3	8.9622E−6	1.6321E−9	−2.0397E−13
(2)[b]		D	293−2270	−2.8526E−3	9.3877E−6	1.1886E−9	0
(3)[c]		D	293−1811	−2.5964E−3	9.3467E−6	1.7564E−9	0
(4)[d]	U_2C_3	X	298−2060	−2.2674E−3	6.8357E−6	2.7068E−9	−3.7848E−13
(5)[e]		D	293−1970	−3.2562E−3	1.1798E−5	−2.7793E−9	1.5074E−12
(6)[f]	35%Pu	X	298−1973	−2.6923E−3	8.5407E−6	1.6573E−9	0
(7)[g]	Pu_2C_3	X	298−1930	−3.6604E−3	1.1666E−5	2.07E−9	0
(8)[h]	MC,13%Pu	D	298−1173	−2.1811E−3	6.3099E−6	3.3865E−9	0
(9)[i]	20%Pu,97%	D	293−1673	−1.9175E−3	4.3543E−6	7.6107E−9	−2.1129E−12
(10)[i]	20%Pu,87%	D	293−1673	−1.9863E−3	4.8067E−6	6.77170E−9	−1.6082E−12
(11)[j]	UN	X	298−2523	−2.08E−3	6.6774E−6	1.4093E−9	0
(12)[j]		X	298−2500	−2.3885E−3	7.8656E−6	4.9980E−10	5.9210E−15
(13)[k]		X	298−2523	−1.8014E−3	5.3239E−6	2.4952E−9	−2.5407E−13
(14)[l]	20%Pu	D	293−1800	−1.9093E−3	5.6354E−6	3.1545E−9	−5.0324E−13
(15)[m]	50%Pu	D	293−1450	−2.7145E−3	8.8369E−6	1.5329E−9	−2.5294E−13

[a]Politis(1975)；[b]Méndez-pēnalosa 和 Taylor(1964a)；[c]De Crescente 和 Miller(1964)；[d]Benz 和 Farr(1972)；[e]Méndez-Peñalosa 和 Taylor(1964b)；[f]Green 和 Walters(1970)；[g]Green 和 Leary(1970)；[h]Ogard 等(1965)；[i]Stahl 和 Strasser(1963)；[j]Hayes 等(1990a)；[k]Benz 等(1970)；[l]Alexander 等(1970)；[m]Matolich 和 Storhok(1968)；[n]X：X 射线衍射；D：膨胀测量法。

(a) 气孔率的影响。按照 Decrescente 和 Miller(1964)、Méndez-Peñalosa 和 Taylor 给出的膨胀测量法结果，应该预料到基本上无影响。电弧熔的极高密度 UC 和热压的 86% 密度 UC 给出近于相同的膨胀曲线。然而，低密度芯块加热时会致密化，这就会影响膨胀测量法的结果(Hayes 等，1990a)。通过 X 射线测量结果和方程(4-12)的核对就会揭示此点。

· p. 270 ·

(b) 按照方程(4-12)的分析。这里有可以进行定性比较 $\Delta a/a_0$ 与 L/L_0 的 UC 和 U_2C_3 的实验数据，由图 4-33a、b 可见，在高温下 $\Delta L/L_0$ 增长较快，这是预料到的行为。依据由表 4-16 已知的 UC 的空位生成能能够指出，对于高温下 UC 和 U_2C_3 的 c_p 值增长(见图 4-30)，从前解释为主要由空位生成并过分估计空位浓度造成的。对混合型碳化物和所有氮化物，由于缺乏实验数据，不能评价方程(4-12)。

(c) UC 和 U_2C_3 的热膨胀系数间的显著差别(见图 4-34)必然导致 UC+U_2C_3 双相组织中的显著内应力。这种差别只在膨胀测量法数据 $\alpha(T)$ 中观察到了，而在相应的 X 射线数据 $\alpha(T)$ 则观察不到。不幸的是，仅用 X 射线方法测定了包括 Pu_2C_3 在内的含 Pu 倍半碳化物的所有膨胀数据。这样，对混合型碳化物就说不出是否存在这种效应。

(d) 钚对碳化物和氮化物的影响。有两种化合物 U_2C_3 和 UN，它们优先地具有化学计量的组成并且不接受大量氧作为杂质。与 Pu_2C_3 和 PuN 的合金化分别导致混合型的含钚 M_2C_3 和 MN 热膨胀的有规则增大，见图 4-35。与 U_2C_3 和 UN 相反，在 UC 和双相组成

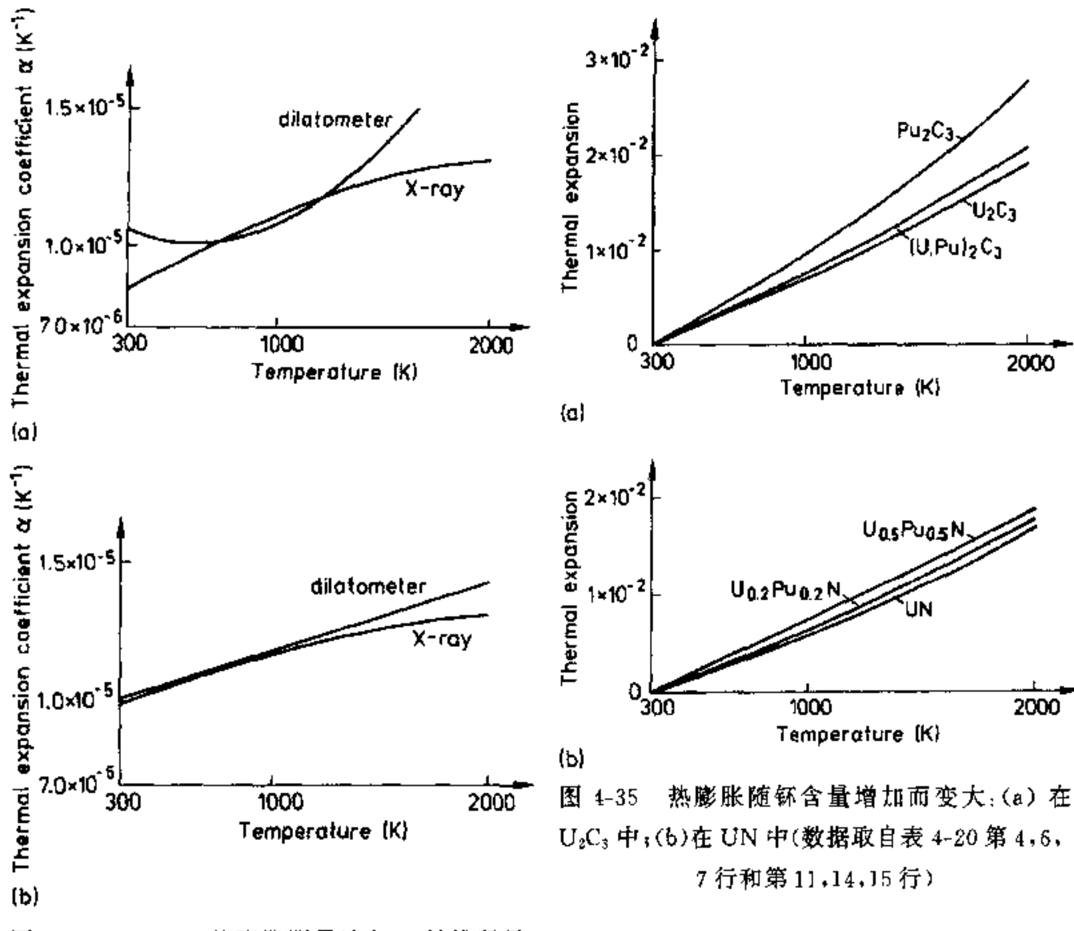


图 4-34 (a)U_2C_3 的膨胀测量法与 X 射线所得热膨胀系数间的差别，表 4-20 第 4，5 行。(b) 在相应的 UC 膨胀系数中则未观测到这种差别

图 4-35 热膨胀随钚含量增加而变大：(a) 在 U_2C_3 中；(b)在 UN 中(数据取自表 4-20 第 4，6，7 行和第 11，14，15 行)

$MC+M_2C_3$ 中，钚的影响明显地被下列因素所掩盖：

· p. 271 ·

(i) 合金组成 PuC_{1-x} 中碳的欠量 x；

(ii) 在 MC 相中溶解的氧的变化量；

(iii) 在双相组成 $MC+M_2C_3$ 中 M_2C_3 沉淀相的变化量及尺寸分布。

图 4-36 混合型(U,Pu)C 和 PuC_{1-x} 的膨胀数据分散带

所以，具有不同钚和 PuC_{1-x} 量的 MC 热膨胀的膨胀测量法结果全都落在图 4-36 所示分散带中。奇怪的是，似乎未发表过 MC 热膨胀的 X 射线衍射结果。

(e) 一氮化物的热膨胀及其与一碳化物的差别。如上所述，氮化物的情况是不太复杂的。氧难溶在 UN 和 PuN 中。UN 制造时一般要避免倍半氮化物并且 UN 中甚至比 UC 中的空位生成焓大些，见表 4-16。这样，就应该预料到，与 UC 相比较，较高温度下膨胀测量法和 X 射线结果间差别不大。

现有实验数据不足，但却相当一致。近来，对 UN 的 X 射线数据评价得出一条膨胀曲线(Hayes 等，1990a)，它与 Benz 等(1970)的膨胀数据差别极小。混合型一氮化物关于钚

含量的“有规律的”行为已说明如上。图 4-37 中，最感兴趣的燃料组成 MC 和 MN(M $=U_{0.8}Pu_{0.2}$)的热膨胀表明混合型氮化物的热膨胀系数是较小的。

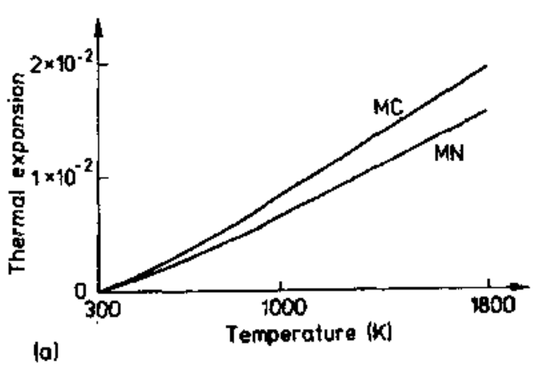
• p. 272 •

(C) 密度随温度的变化

表 4-20 给出了主要燃料组分的室温 X 射线密度 ρ_0。下式给出更高温度下密度 $\rho(T)$与 ρ_0 的关系：

$$\rho(T) = \rho_0\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^{-3} \qquad (4\text{-}15)$$

式中，$\Delta L/L_0$ 由方程(4-13a)给出，方程所需各种燃料的相应参数 A、B 等见表 4-20。作为一例，图 4-37(b)示出 MC 和 MN 的 $\rho(T)/\rho_0$比值与温度的关系。



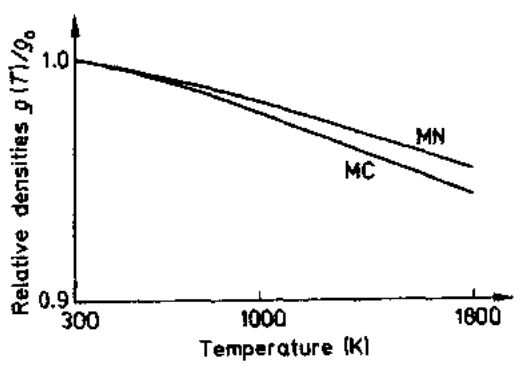


图 4-37 (a)MC 和 MN(M$=U_{0.8}Pu_{0.2}$)的热膨胀，参数取自表 4-20 第 10 和 14 行。(b)MC 和 MN 的相对密度 $\rho(T)/\rho_0$ 随温度的变化[参数来源同(a)]

4.4.5.3 弹性性能及其随气孔率和温度的变化

(A) 述评

下述作者以前对各种燃料的弹性性能作过评论：Routbort 和 Singh(1975)、Matzke(1986a)评论过 U 和混合型 U—Pu 的碳化物和氮化物；Holleck 和 Kleykamp(1987)评论过 UC；Hayes 等(1990b)评论过 UN。不同作者间的数据差别大概反映了燃料样品的成分、晶粒尺寸和气孔率的差异。这里，从应用于正常运行工况下燃料性能模型的角度来讨论弹性常数。讨论范围为室温至约 $0.5T_m$ 和气孔率直到 20%。所讨论的弹性数据仅仅是在制造状态的燃料样品上得到的。

• p. 273 •

由于与制造工艺细节有关，燃料芯块中的气孔率可以易于带有某种组织的各向异性。一般来讲，对此，没有根据足以说明总气孔率以及形状、尺寸、取向分布这样一些气孔特性。迄今为止，基本上仍未对 MX 型燃料的这类细节进行过分析。在运行条件下，气孔发生变化，包括总气孔率以及气孔的形状、尺寸分布的变化。根据表 4-9，随着燃耗增长，预计裂变产物原子向内生长的影响是小的。

气孔率对力学性能影响的现有理论，对定量处理上述细节是乏力的(Rice，1977)。所以，假定气孔率 p 对弹性常数的影响是各向同性的，并由气孔率因子 f_p 描述

$$f_p = \exp[-a'(p - p_0)] \qquad (4\text{-}16a)$$

式中，a'和 p_0 为经验常数。然而，对于直至 25%的气孔率，该关系式往往代之以一个线性关系式

$$f_p = (1 - a''p) \qquad (4\text{-}16b)$$

因缺乏较佳方法，因而各向同性连续介质概念被用于建模，其随之而来的问题就是须有在

所有温度与气孔率情况下的一组相关的弹性常数作为计算基础。在各向同性的线性连续介质理论结构中，仅需要两个互相独立的弹性常数，如杨氏模量 E 和泊松比 ν。其它常数——剪切模量 G 和体积模量 B 遵从下述关系式：

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{4-17a}$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{4-17b}$$

关于 ν 解这些方程表明，如果 G 和 E(B 和 E)对温度具有相同的依赖关系，则各向同性固体的 ν 就不应敏感于温度变化。根据固体热力学，基于自由能 $F=U-ST$ 及其关于温度 T 和弹性应变 ϵ 的变差 $\delta F=-S\mathrm{d}T+\delta A$、$\delta A=V\sum\sigma_{ij}\mathrm{d}\epsilon_{kl}$，而把各向同性固体或晶体的弹性性能与 4.4.5.1，4.4.5.2 节的热膨胀性能联系起来。通过弹性常数张量 c_{ijkl} 把应力分量 σ_{ij} 与应变 ϵ_{kl} 联系起来，固体能量 U 则由固体所具有的固有频谱的弹性波能量给出。一个关键参数是特征温度 $\theta_D=h\nu_D/k$，式中 ν_D 为 Debye 频率和 h，k 分别为普朗克、玻尔兹曼常量。利用 Debye 理论或晶格理论计算得出定容比热容 c_v，而依照 4.4.5.1 节直接测定出定压比热容 c_p。这两个量由下式关联起来(如见 Leibfried，1955)：

$$c_p - c_v = (3\alpha)^2 T\frac{c_{11}^i + 2c_{12}^i}{3} \tag{4-18}$$

即把每单位体积的此两比热容之差与线热膨胀系数 α、温度 T 以及等温体积模量的 Voigt 平均的 B_T^V(即固体弹性性能)联系起来，因为关于等温弹性常数 c_{ik}^i 有关系式

$$B_T^V = c_{11}^i + 2c_{12}^i \tag{4-19a}$$

方程(4-18)是根据在三次多项式对称性情况下的平均弹性常数的一般关系式得出的。详情可见 Hearmon(1946)或 Huntington(1958)。

· p. 274 ·

除方程(4-19a)外，其它各向同性的 Voigt 模量是

$$G_T^V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \tag{4-19b}$$

$$E_T^V = \frac{(c_{11} - c_{12} + c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}} \tag{4-19c}$$

表示立方晶体仍然是各向异性的各向异性因子 A 由下式给出：

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \tag{4-19d}$$

对 $A=1$ 情况，立方晶体组织就是各向同性的，这仅对铝才是近于真实的。

通过测定 MHz 波段频率的纵向与横向超声波速度来确定固体弹性模量，该速度是单晶温度和多晶(各向同性固体)温度与气孔率的函数。这类测量得到晶体和各向同性固体的绝热弹性常数，它们收集于表 4-21 中。但是，对于燃料性能建模应用来说，需要的是等温弹性模量。固体热力学给出绝热与等温弹性数据间的关系式。这些关系式可由弹性柔量 S_{ij} 来表达(Hearmon，1946)，或更方便地用弹性模量来表达。下式给出立方晶体的绝热常数 c_{ij}^a 和等温常数 c_{ij}^i 之差(Leibfried，1955)：

$$c_{11}^a - c_{11}^i = c_{12}^a - c_{12}^i = \frac{(3\alpha)^2 T(B_T^V)^2}{C_V} \tag{4-20a}$$

表 4-21　碳化物和氮化物的室温绝热弹性性能

(A) UC 和 UN 的单晶弹性常数 c_{ij}、体积模量 B(GPa)和各向异性因子 A

晶体	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	A	文献[e]
UC	318.4	86.2	65.55	163.6	0.565	(1)
$UC_{1.35}$	318.0	79.1	66.6	158.7	0.557	(2)
$UC_{0.94}$	313.7	77.9	64.6	156.5	0.548	(2)
$UN_{1.00}$	412.1	83.7	76.3	193.2	0.465	(3)

(B) 碳化物和氮化物的多晶体绝热模量 E、G 和 B(GPa)，波松比 ν 以及与气孔率的关系

成分	类型[a]	E	ν	G	B	文献[e]
UC	p	$224.9(1-2.30p)$	$0.288(1-0.99p)$	87.3	176.8	(4)
$UC_{1.034}$	s.c.	214.9	0.27	84.3	158.7	(2)
$UC_{0.94}$	s.c.	210.3	0.28	82.4	156.5	(2)
$U_{0.8}Pu_{0.2}C_{0.98}$	p	$202.3(1-1.54p)$	$0.290(1-0.21p)$	$78.5(1-1.52p)$	$160.3(1-1.73p)$	(8)
$U_{1-x}Pu_xC$[b]	p	$225(1-2.33p)$	0.28	87.9	170.5	(5)
$U_{1-x}Pu_xC_{1-y}N_y$ (see Fig. 4-38)						
UN	p	$267(1-2.72p)$	$0.284(1-1.31p)$	103.9	205.9	(4)
UN	p	$262.0(1-2.27p)$	0.263	103.7	184.2	(6)
UN	s.c.	265.1	0.272	104.4	193.2	(3)
$U_{1-x}Pu_xN$[b]	p	$280(1-2.57p)$	0.27	110.2	202.9	(5)
UN	p,s.c.	$260.4(1-p)^{3.002}$	$0.2808(1-p)^{1.174}$	98.09[c]	191.0[d]	(7)

[a] p：多晶体样品，s.c.：基于本表(A)部分单晶数据的模量；[b] $x=0.15$；[c] 依据 E 和 ν 算出的值，作者算出值是 112GPa；[d] 依据 E 和 ν 算出的值，作者算出值是 187GPa；[e] 参考文献：(1) Graham 和 Chang(1964)，(2) Routbort(1971)，(3) Guinan 和 Cline(1972)，(4) Padel 和 de Novion(1969)，(5) de Novion 等(1970)，(6) Whaley 等(1969)，(7) Hayes 等(1990b)，(8) Tokar 等(1970).

及

$$c_{44}^{a} = c_{44}^{i} \tag{4-20b}$$

由方程(4-19a)和(4-20a,b)，所测出的绝热的各向同性弹性模量 Y_S 就能转换成等温模量 Y_T。室温附近，差值 $\Delta Y=Y_S-Y_T$ 是可以忽略不计的，它大约为 Y_S 室温值的 1%，但由方程(4-20a)，预料 ΔY 会随温度升高而增大。

按照 Wachtman 等(1961)，难熔陶瓷的多晶体模量与温度的关系可由 $E(T)=E_0-BT\exp(-T_0/T)$ 来表达，适用温度范围为 $T=0K$ 至 $T\approx0.5T_m$。量 B 可与 Grüneisen 参数 γ_G 和 T_0 与 Debye 温度 θ_D 联系起来(Anderson，1966)。

在室温和大约 $0.5T_m$ 温度区间，指数项变化不是非常之大，因此实验结果简单地表达为

$$Y(T) = Y_0[1 - b_T(T - 298)] \tag{4-21}$$

式中，$Y=E$，G 或 B；Y_0 为 $T=298K$ 时的模量。

通过测量超声波的衰减，可确定晶界滑移的开始。通常这发生在 $0.5T_m$ 附近温度下。

(B) 室温绝热弹性常数和气孔率的影响

表 4-21(A)给出 UC 和 UN 的绝热单晶数据，同时给出推算出的绝热体积模量 B_S 和

各向异性因子 A。该表第 2、3 行表明，如果 UC 由超化学计量变到次化学计量，则其 c_{ij}变小。因子 A 偏离 1.00 表示各向异性明显，所以 UN 比 UC 有更强烈的各向异性。与 UC 相比，UN 的 c_{ij}值较大，这反映氮化物的熔点较高。

· p. 275 ·

表 4-21(B)"类型"列中凡注有"p"的各行弹性模量 E、G 和 B 以及 ν 来源于多晶体，就是说，其中的两个弹性常数，例如 E 和 ν 是直接测得的(Padel 和 de Novion，1969)，而 G 和 B 则是由方程(4-17a，b)推算出来的。对"类型"列中注有"s. c. "(单晶)的各行各向同性模量是由表 4-21(A)的数据计算出来的。

由多晶体化学成分的分散、晶粒尺寸和外推到零气孔率看来，所得到的多晶体与单晶的模量间的一致性是可以接受的。单晶与多晶体体积模量间的较大差异，大概可以归因于主要是由测定多晶体样品的泊松比 ν 中的较大误差所致。

与表 4-21(A)的单晶弹性常数一致，当多晶体 UC 和混合型一碳化物由稍超化学计量变为稍次化学计量时，表 4-21(B)中各向同性模量 E、G 和 B 也确实变小。似乎没有 U_2C_3 和混合型倍半碳化物的弹性数据。

· p. 276 ·

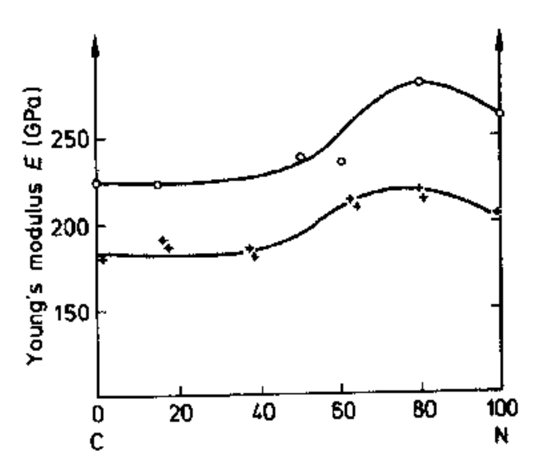


图 4-38 碳氮化物的杨氏模量，最大值位于 80% UN 附近。上部曲线：以实验数据外推到理论密度的 $UC_{1-x}N_x$ 的 E 值。下部曲线：具有 9%气孔率的 $U_{0.85}Pu_{0.15}C_{1-x}N_x$ 的 E 值(de Novion 等，1970)

用钚取代 15%铀似乎难于影响碳化物的杨氏模量 E，但却使氮化物的 E 变大，见表 4-21(B)。还观察到 MN 对合金化的较高敏感性，见图 4-38。在 MN 中添加 20mol% MC 使 E 明显变大，而当 MC 中添加 20mol%MN 时 E 并不变化。此外，碳化物和氮化物对于 E 如何受气孔率影响方面存在着差别。关于方程(4-16b)中系数 a''，氮化物比碳化物的要高出 10%。一般来讲，两种陶瓷在气孔几何特性的平均状态方面是存在差异的，因为两面角 ψ 存在小而清楚的差别，见后面 4.4.6 节表 4-25。与 E 相比，泊松比 ν 受气孔率的影响稍弱些，但却不能忽略不计。Hayes 等(1990 b)提出了 UN 的气孔率因子 $f_p=(1-p)^m$[见表 4-21(B)的最后一行]，它相当接近于其它作者所用的线性关系式。

(C) 绝热弹性模量与温度的关系

Padel 和 de Novion(1969)、Hall(1970)测出了 UC 和 UN 从室温直至约 $0.5T_m$ 的内耗与弹性模数。除了在 770—870K 温度区间的一个小的相对最大值以外，内耗比 $Q_0/Q(T)$ 从约 $0.5T_m$ 开始剧烈增大而 E 则比线性减小更甚。猜测这种效应是由晶界滑移所致，这样就与晶粒尺寸有关。还可能存在因点缺陷、位错或这两者作用的其它弛豫机理。为了建模，还需要温度 $T>0.5T_m$ 时的弹性模量，但没有适用的来自单晶测量的数据。因此，不得不使用方程(4-21)由 $T<0.5T_m$ 时弹性模量的已知变化外推至 $T>0.5T_m$。本文的兴趣是要知道在高温下绝热与等温模量间的差异是否仍然可以忽略。

显然，Padel 和 de Novion(1969)、de Novion 等(1970)及 Padel 等(1970)的弹性数据是

最完整的和一致的。由这些数据可推算出的参数 b_T 值列于表 4-22 的前四行中。因此，与温度联系起来的 MX 型燃料弹性模量数据库仍然很小。尽管如此，如果假定这少量现有数据是可靠的，那么就设定，只要 $p<0.1$，参数 b_T 就相对敏感于气孔率 p，但当 $p>0.1$ 时这种敏感性变得更厉害。然而，对 Padel 和 de Novion 所用的、以不同方法制造出来的碳化物和氮化物材料，情况可能并非如此。这由表 4-22 最后四行的 Hall 数据结果似乎得到证实。按 Hayes 等(1990b)的 UN 弹性模量的温度参数 b_T，正确地读出 $b_T=8.0\times10^{-5}K^{-1}$ (Hayes，1993)，这是与表 4-22 示出的 b_T 值一致的。

· p. 277 ·

表 4-22　方程(4-21)的系数 b_T(弹性模量与温度关系)

成分	气孔率　(%)	$b_T(10^{-5}K^{-1})$	弹性模量	温度(K)
UC	3.4	8.0	E	1470
UN	7.4	8.5	E	1570
UN	13.2	9.5	E	1370
$U_{0.82}Pu_{0.18}N$	9.5	8.5	E	~1220
UC_{1-x}	2.2,6.8	40.25	B	770
$UC_{1.02}$	7	11	E	1270
UC_{1-x}		13	E	870
UN	6.9	13	E	1470

(D) 等温弹性模量

在公开文献中似乎没有讨论过 MX 型燃料的绝热与等温弹性模量对温度依赖间的差别。迄今为止，似乎仅说明过室温下等温体积模量 B_T。B_T 值是由 Guinan 和 Cline (1972)依据 UN 的绝热单晶数据计算出来的。如所预料，这给出 298K 时的比值 $B_T/B_S=0.989$。另种情况是，在室温下，由 Kempter(1966)在 99.7%密度的电弧熔铸造的 UC 样品上直接测定 B_T 值。当把测得的 B_T 值与 Graham 和 Chang(1964)的得自绝热单晶常数的 B_S 值联系起来时，就得出一个极低的室温下比值 $B_T/B_S=0.857$。作者对此值未解释原因。

除了按方程(4-21)给出的绝热模量推算值以外，室温以上的等温模量被软化了。通过联立方程(4-19a，b)和(4-20a)计算出量 B_T。依据一些代数学知识，就得出作为已知量 B_S、α 和 c_p 函数的关于比 B_T/B_S 的一个严密而简单的表达式，这些已知量均与温度相关。通过把单位体积变为摩尔体积 Vm 和从方程(4-11a)及表 4-19 取 c_p 的每摩尔值，就得出

$$B_T = B_S\left[1+\frac{(3\alpha)^2 V_m B_S T}{c_p}\right]^{-1} \tag{4-22a}$$

类似地得出等温杨氏模量

$$E_T = E_S\left[1+\frac{\alpha^2 V_m E_S T}{c_p}\right]^{-1} \tag{4-22b}$$

在 1500K 时，对于 UN，这些方程右端 B_S 与 E_S 的方括号因子值分别为 0.945 和 0.99；对于 UC，该因子值分别为 0.91 和 0.986。这样，杨氏模量几乎不受影响，但等温体积模量显然低于绝热模量。

4.4.6 塑性、断裂和表面能

4.4.6.1 燃料塑性、断裂及相关应力

(A) 堆外和堆内塑性

像UC和UN这样的陶瓷体，它们的晶格是以其金属原子的密排f.c.c.结构为基础，具有五个独立的滑移系，并因此能变形为任何形状。位错的Burgers矢量是$b=(a/2)\langle110\rangle$，即最短的可能晶格矢量，UC中主要的滑移面为{111}，UN中为{110}。Van der Walt和Sole(1967)，用表4-11已指出不同的U，C，N的半径，根据UC和UN间半径比R_X/R_U的差异，解释了UC和UN滑移面的不同。如果使用了该表中给出的半径值，则这种差异变得更为显著。

与密集堆积的纯金属大不相同，在这种金属中位错因低的Peierls力而在低剪切应力作用下而能移动，UN和UC则具有高的Peierls力。由于这类陶瓷中的大量共价键和小的非金属间隙原子的存在，位错需要高的剪应力和热激活以使其离开在晶格势中的平衡位置。结果，在低于$0.5T_m$时UC和UN呈现出一种脆性行为，仅仅在更高温度和应力下才是塑性的。

研究脆性材料塑性的困难在于，必须在高温压缩或弯曲下进行研究，以及总的有效变形量有限和难于控制裂纹的生成。这使得第一阶段和第二阶段蠕变数据的解释复杂化了。Routbort和Singh(1975)收集和讨论了碳化物和氮化物塑性的各方面细节，也见Matzke(1986a)。

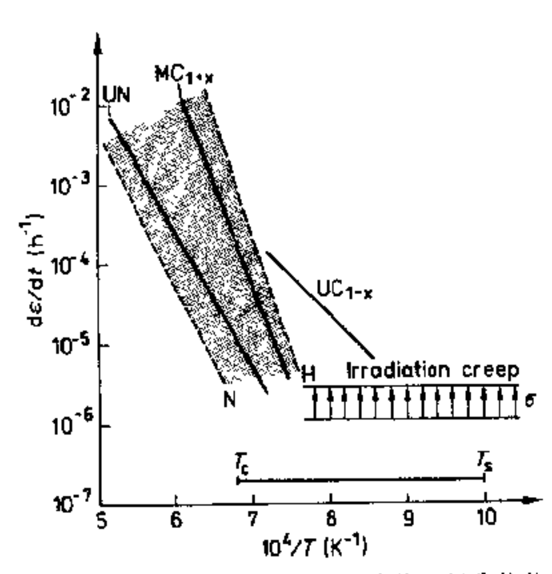


图4-39 服从方程(4-23)的碳化物和氮化物的稳态蠕变数据的述评。注以字母N和H的虚线分别标明由Routbort和Singh(1975)所收集的氮化物和超化学计量碳化物蠕变数据的包络线。两组数据间大量重叠。图中右下角的水平带标明辐照蠕变。该带和三条注以UN、MC_{1+x}和UC_{1-x}的曲线均表示在$\sigma=20$MPa下的蠕变关系式。三条曲线的蠕变参数给出于表4-23。注以T_c，T_S的线段标明运行情况下燃料芯块的温度范围，见图4-6

为了眼前目的，简短评述碳化物和氮化物的塑性就足够了，如图4-39所示。该图中标有字母N和H的虚线表示由Routbort和Singh所收集的蠕变数据包络线，N虚线给出氮化物数据的包络线，H虚线为超化学计量碳化物侧的包络线。三条实线设定为全是在$\sigma=20$MPa下的表示第二阶段蠕变定律的“特性曲线”。它们属于取自Hayes等(1990b)评论的UN由Hall(1973)测定过的并与Tokar(1973)的结果相类似的$U_{0.85}Pu_{0.15}C_{1+x}$以及取自Killey(1971)的UC_{1-x}。这些曲线均可表示为关系式

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=A\sigma^n\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)\qquad(4\text{-}23)$$

式中各参数A，n和ΔH的值给出于表4-23中。

表 4-23 方程(4-23)和图 4-39 的各稳态蠕变参数

燃料	A (h^{-1})	n	ΔH (kJ/mol)	文献
UN	7.39	4.5	326.8	Hayes 等 (1990b)
MC_{1-x}	1.57×10^{11}	2.4	506	Hall(1973)
UC_{1-x}	4.06×10^{3}	1.04	188	Killey(1971)

· p. 279 ·

应该强调指出，把取自文献的高密度材料的这些与其它蠕变定律应用于 MX 型燃料(对实际气孔率修正者除外)的堆内蠕变性能建模只能是一种极粗糙的描述，其中参数 A、n 和 ΔH 只起拟合参数的作用。这些参数只在对要建模的燃料进行专门测定时才会是可靠的。其理由是，在超化学计量的混合型碳化物中，含量较高的碳化物相的量和分布将影响 n 和 ΔH。而且，对碳化物和氮化物来说，分散度或误差的更严重来源通常是由样品的局部非均匀变形造成的。压缩试验中产生的应力差异(直至 7 倍大)依赖于样品是否在变形中扩张为粗腰桶状或一直保持为直圆柱体。但即使是后种情形，仍然在试验后样品上发现有裂纹(Werner 和 Blank，1981)。

图 4-39 中复盖着碳化物和氮化物数据的分散带大部分重叠，所以不能予以分辨。该图右下角的水平带描述典型 FBR 运行状态连同 20MPa 应力作用下的非热、裂变率引起的蠕变速率。这将在 4.5.3.3 节中讨论。以 T_C 和 T_S 为端点的水平线段粗略地指出 He 结合的 MX 型燃料稳态运行在 C 期间条件下的温度范围，见图 4-6。

由图 4-39 导致的结论是，除了燃料中心附近的一个小体积之外，MX 型燃料将呈现为脆性行为，与辐照引起的相当低的非热蠕变率无关。图 4-39 所涉及的堆外与辐照蠕变数据都是以高密度样品确定出来的。当把这些数据用于燃料建模中一些问题时，只要相关的局部现象即微观现象已叙述清楚，它们可用于方程(4-23)中。换言之，这类数据必须转换为考虑气孔率的关系式。或者，它们可与一个热压关系式相结合(例如，Wilkinson 和 Ashby，1975)，也可见 Matzke(1986a)论著附录 5 收集的公式。

(B) MX 型燃料的运行应力

本课题是考虑裂变气体肿胀的一个关键点，所以 4.5 和 4.6 节对某些堆内机制方面的细节进行提前处理。在运行的核燃料棒中，燃料芯块中(以及在颗粒燃料中，当其转变成固体时)出现两类应力：(a)因燃料芯块的径向温度梯度所致的热弹性应力；(b) 包壳约束。

(a) 热弹性应力。Parteli(1978)和 Mezzi 等(1982)用有限元方法(FEM)分析了碳化物燃料芯块的这类应力，以便理解在辐照后碳化物和氮化物燃料中已观察到的破裂方式和分析芯块碎块中的静应力场。后一点对判断应力对裂变气体肿胀的可能影响是有用的。

· p. 280 ·

在芯块首次堆内加热中，当线功率 $\chi(t)$ 由零增至运行值 χ_0 时，主应力分量 σ_t 是发生在芯块周边处的周向张应力。实际上，在热负荷增长及随后的稳态运行中，这种应力因破裂和蠕变而减至近于零。然后，如 $\chi(t)$ 降低(例如，因停堆)则正相反，在靠近芯块中心处出现这样的应力，即局部应力的符号取决于 $d\chi/dt$ 的符号。

致密陶瓷体有一个拉伸断裂应力 σ_{f0}，它主要取决于最大的结构缺陷(裂纹核)的大小

及取向分布，σ_{f0}因气孔率 p 而按下式减至 σ_f 值：

$$\sigma_f = \sigma_{f0}\exp(-bp) \tag{4-24}$$

σ_{f0}和 b 的典型值大致分别为 100MPa 和 5(Rice,1977,表Ⅳ)。甚至在靠近燃料棒端处的低线功率下，寿期初芯块也将破裂，见图 4-5。

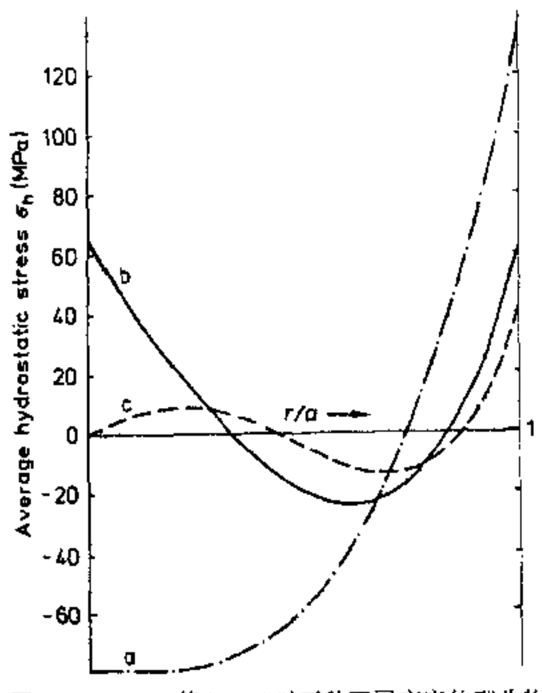


图 4-40 Mezzi 等(1982)对三种不同高度的碳化物芯块用有限元方法计算的平均静应力场 $\sigma_h(r)$结果。$T_S=1188K$，$T_C=1438K$。(a)完整芯块，(b)半个芯块，(c)1/4 芯块

关于应力对裂变气体气泡的影响，作为一个例子，图 4-40 示出三种不同高度芯块始终处于相同的径向温度分布，即恒定线功率 χ 下的平均静应力 σ_h 的径向分布，这三种芯块是：(a)完整芯块；(b)半个芯块；(c)1/4 芯块。关于裂变气体气泡，可以得出如下结论：

(i) 如所预料，与完整芯块相比，芯块碎块的应力 σ_h的最大值大大减小；

(ii) 在一个恒定的线功率 χ 下，芯块碎块中沿燃料半径方向 σ_h的符号变化几次；

(iii) 因辐照蠕变所致的应力弛豫以及在燃料中心处热蠕变所致的应力弛豫，在外围燃料区Ⅳ和Ⅲ中应力场将缓慢地降低，而在Ⅰ区则较快地降低，见表 4-34。

(iv) 此外，甚至在以恒定的名义值 χ_0 运行的稳态条件下，也必须考虑 χ_0 的统计变化$\pm\Delta\chi(t)$，并伴随以局部静应力场的相应变化$\pm\Delta\sigma_h(t)$。对于裂变气体 P_2 气泡族，燃料中这种热弹性应力场变化的后果将在 4.5.4 节中讨论。

(b) 包壳约束。如 4.6.1 和 4.6.3 节所述，He 结合燃料的初始燃料-包壳间隙闭合之后，包壳与肿胀着的燃料间的相互作用使燃料承受的压应力 σ_{hc}缓慢增大。它叠加在热弹性应力场的统计变化分量$\pm\Delta\sigma_h$ 上。只要肿胀着的燃料与包壳间的相互作用始终维持，约束 σ_{hc}将限制裂变气体肿胀，见 4.6.3.2 节。

4.4.6.2 表面能

有三种与核燃料有关的表面能或界面能：

• p.281 •

(a) 以处于热力学平衡状态的惰性气体为背景的固体表面能 γ_S。它支配着其它无应力基体中半径为 r_0 的一个裂变气体气泡中的气体压力

$$p = 2\frac{\gamma_S}{r_0} \tag{4-25}$$

该关系式是 4.5.3.3，4.5.3.4 节及下文中关于裂变气体肿胀讨论的基础。

(b) 一个构成大角度边界的晶界能 γ_{gb}，它与 γ_S 一起对于粉末压块的烧结动力学中的

驱动力以及对于论及不同气孔尺寸/晶粒尺寸比时的气孔稳定性方面起着一种根本的作用,见4.3.3和4.5.3.1节。通常,在实际应用中忽略晶体的γ_S各向异性,并把γ_{gb}/γ_S比与两面角ψ联系起来

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_S} = 2\cos\frac{\psi}{2} \tag{4-26}$$

一定程度上,两面角决定了在一个平面上的晶界丛的形状、晶粒周边通道上孔洞的形状以及一个闭气孔周围的临界晶粒配位数R_c,见图4-21[1)]。

(c) 断裂表面能γ_f与裂纹扩展有关并引入断裂韧性(临界应力强度因子)K_{IC}的表达式中。该量描述一个在正应力(拉伸应力)作用下的脆性且完全致密固体抗裂纹扩展(I类裂纹张开)的阻力

$$K_{IC} = \left[\frac{2\gamma_f E}{1-\nu^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4-27}$$

直观地认为,γ_f应不同于γ_S。

不管它们的实际重要性如何,对核碳化物和氮化物,文献中无精确的γ_{gb},γ_s及γ_{gb}/γ_s比方面的值可用,甚至对UO_2也难找到这样的值,见Hall等(1987)。

γ_s的直接确定需要润湿研究法。在这种相当复杂的技术中,实验误差是不易控制的。对UC已报道了在1370K下的一个值$\gamma_s = 1.0 \pm 0.3 J/m^2$(Livey和Murray,1956;也见Hodkin和Nicolas,1973,1977),但既无混合型碳化物的、也无任何核氮化物的进一步结果。

在原理上,对于核燃料材料研究来说,使用Hertzian压痕法,测量断裂韧性K_{IC}是非常适宜的。然而,实验结果的评价需要一个因子β,其精确值是难于确定的。所以,Matzke等(1983)报道了关于K_{IC}和γ_f的各两组值,见表4-24。在后来的出版物中,认为选择值$\beta=9.187$为好(Matzke,1987b;Routbort和Matzke,1987)。这导致表4-24中的相当高的γ_f值。以此法所得到的模拟燃耗的(3at%和10at%)碳化物与氮化物燃料的γ_f和K_{IC}值,极接近于工程用纯燃料的(Matzke和Inoue,1982)。

表4-24 断裂韧性K_{IC},断裂表面能γ_f(Matzke等,1983)

燃料	$K_{IC}(MN \cdot m^{-3/2})$		$\gamma_f(J/m^2)$	
	$\beta=40$	$\beta=9.187$	$\beta=40$	$\beta=9.187$
MC[a]	0.81	1.69	1.80	7.85
$MC_{0.9}O_{0.1}$	0.71	1.49	1.18	5.15
$MC_{0.8}N_{0.2}$	0.67	1.40	1.1	4.8
MN	0.98	2.05	2.0	8.6

[a] M:含17%~19%钚的铀。

· p. 282 ·

最终,对于(U,Pu)-碳化物燃料,Ray和Blank(1984)确定出两个近似的γ_f值,一个值来自制造状态的燃料芯块,一个值来自辐照过的(11at%燃耗)的MC。接下来,Friedel

1) 原文为图4-20,有误。——译者注

(1959)分析了谓之“河流状”断口表面。这导致,对制造状态碳化物 $\gamma_f=2.5\text{J/m}^2$;对 11at%燃耗后的碳化物 $\gamma_f=(1.3\pm0.25)\text{J/m}^2$。常用于方程(4-25)的平衡表面能 γ_S 值,对碳化物燃料,其值范围为 $1.0\leqslant\gamma_S\leqslant1.5\text{J/m}^2$[1];对氮化物燃料,为 1.4—1.8J/m²。

对于碳化物燃料的方程(4-26)中的 γ_{gb}/γ_s 比值,在晶界沟处和在晶界气孔上两面角 ψ 的光学测定结果大大不同,因此也就没有弄清楚 γ_{gb}/γ_s 比值该是多大。这种不同是不可能消除的(Hodkin,1980)。由于对碳化物燃料的这种实验结果的状况不满意,以及因为没有氮化物数据,Knappik 和 Blank(1988)在第二阶段烧结期间所获得的燃料结构研究中确定了两面角 ψ,见 4.3.3、4.5.3.1 和 4.6.1.3 节。当用 SEM 以各种放大倍数研究多孔的碳化物和氮化物的断裂表面时,证明需要>5000X 的放大倍数以便正确分辨角度 ψ。Harker 和 Parker(1945)对一系列扫描电子显微照片用统计方法研究后给出表 4-25 值。值得注意的是,以前用光学方法确定的两个碳化物的 ψ 值:对平面上晶界丛为 158°,对晶界气孔为 98°;与表 4-25 中值相比,它们分别过高和过低预示了碳化物的值。根据简单的几何学,似乎这两个值的产生是由于光学显微镜在 500X 下的分辨能力不够造成的。

表 4-25 MC 和 MN 的两面角 ψ

(Knappik 和 Blank,1988;Blank 和 Richter,1989)

	γ_{gb}/γ_s	ψ(°)
MC	0.90	128±1
MN	1.07	116±1

氮化物值与表 4-25 中的碳化物值并无很大不同,因为预期这两种固体的值与 MC 和 MN 的是相似的。这两种角度接近 120°,这是判断气孔稳定性的一个重要结果,见 4.3.3 节。氮化物 $\psi<120°$ 意味着 $\gamma_{gb}>\gamma_s$,对此结果大概需要进一步的研究与解释。

4.4.7 热导率

4.4.7.1 电阻率和热导率

在金属电导体中,热导率可分为一个光子贡献项 λ_p 和一个电子贡献项 λ_e

$$\lambda=\lambda_p+\lambda_e$$

式中,$\lambda_p=cul/3$ 和 $\lambda_e=L_0T/\rho_e$,$L_0=(\pi^2/3)(k/e)^2$ 是 Lorentz 数,ρ_e 是电阻率。对 100%密度和近于化学计量的 UC 和 UN 的分析表明,UC 主要是电子导热,即 $\lambda_e>\lambda_p$(直至很低温度),而 UN 的磁性能导致 $\lambda_p>\lambda_e$(Kamimoto 等,1976;Matsui 等,1980;Storms,1982;Moore 等,1970;Fulkerson 等,1970)。为说明这些总的趋势,图 4-41(a),(b)给出由室温至大约 1800K 的 $\rho_e(T)$ 和 $\lambda(T)$ 实验曲线。

• p. 283 •

在 UC 和 UN 基的核燃料中,这些曲线因下述五种影响面发生变化:

(i) 碳化物中过剩碳的影响;

(ii) 碳化物和氮化物分别与 PuC 和 PuN 的合金化;

(iii) 来自 UC 和 UN 制造的、作为残留杂质的氧的影响;

(iv) 碳化物和氮化物中直至 $p\approx25\%$ 气孔率的影响;

(v) 处于和超出溶解度极限的金属杂质,特别是关于裂变产物的影响。

---

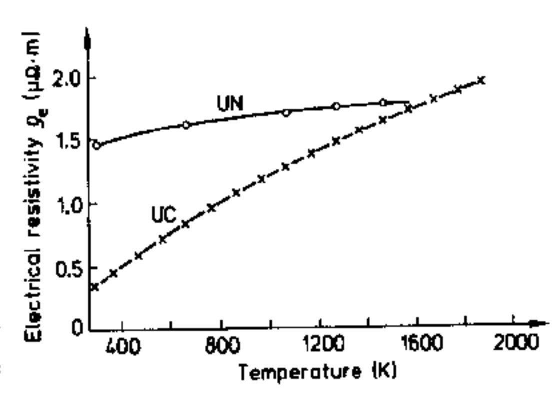
1) 原文为 $1.0\leqslant\gamma_f\leqslant1.5\text{J/m}^2$,其中 γ_f 为 γ_s 之误。—— 译者注

除了在 4.5.2.1 节讨论的裂变峰性质外，电阻率并不是核碳化物和氮化物的一种性能，因为迄今为止它在堆内性能中并不直接起作用[1]。所以，本节下文将专门研究上述五种参数对热导率的影响。

4.4.7.2 碳化物和氮化物的热导率

可用两种方法来测定一个固体的热导率：(a)确定通过样品的稳态热流，它直接给出 $\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$；或(b)在一个固定的平面，即样品表面处确定因引入一个非稳态热流的温度变化，这给出热扩散率 $a(m^2s^{-1})$。λ 和 a 间的关系式是 $\lambda = a\rho c_p$，ρ 为固体的理论密度，c_p 为固体的定压比热容。因为方法(b)更通用和要求较小的样品尺寸，所以在本领域中对 $T>600K$ 情况已成为一种标准方法。对于较低温度，方法(a)似乎更适合些。

• p.284 •



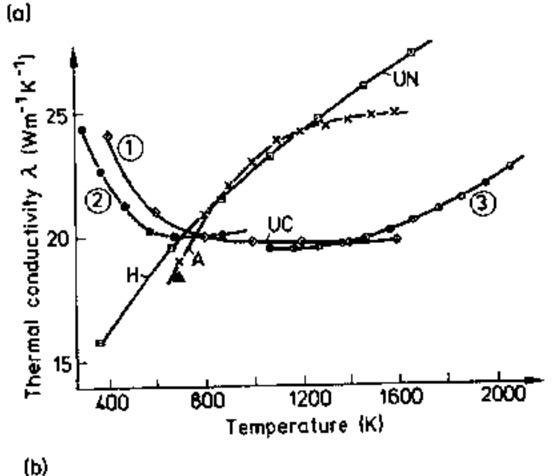


图 4-41 UC 和 UN 的电阻率和热导率。(a) UN 电阻率(Hayes 等，1990c)和 UC 电阻率(Matsui 等，1980)。(b)由 Hayes 等(1990c)确定的 UN 热导率曲线，标以字母 H；标以字母 A 的一条曲线是由 Arai 等(1992)给出的；标以①，②，③的几条 UC 的曲线分别由 Fulkeson 等(1970)、Kamimoto 等(1976)和 De Koninck(1975)给出

已研究了上述所有五种影响。除了(iv)的气孔率影响外，其它的影响就是在 NaCl 型 UC 和 UN 的金属或非金属亚点阵上引入一定种类的置换点缺陷，只要不超过该种类缺陷的溶解度极限。取决于这些点缺陷的量及其热导率，它们可能影响或不影响基体的热导率。以后的问题可以基于气孔率水平来处理(Ondracek，1982，1983)。在点缺陷的溶解度极限内，它们对热导率和电导率的贡献总是局部的，其结果是上述所有五项影响将使纯的化学计量的 UC 与 UN 的热导率和电导率下降。

(A) 碳化物的热导率

Storms(1982)在已公布数据基础上，关于上述(i)、(ii)项内容详细研究了 Pu—U—C 系碳化物的电导率和热导率，见图 4-42(a)。他发现，低氧含量的 $MC+M_2C_3$($M=U_{0.8}Pu_{0.2}$)在 500—1500K 温度范围的 λ 在 17—19$Wm^{-1}K^{-1}$之间近于线性地变化。这意味着，用直到 20%钚取代铀的影响在 600K 附近是相当强烈的，但在接近 1600K 时影响相对减弱。近来，由 Arai 等(1988，1989a)确定了含大约 0.3wt%氧杂质的混合型碳化物 $U_{0.8}Pu_{0.2}C$ 的 λ，这两条曲线给出于图 4-42(a)中，它们正好在 $MC+M_2C_3$ 曲线下方。Matzke(1986a)以下式描述完全致密材料$(U_{0.8}Pu_{0.2})C$ 在 320—2500K 温度区间的 $\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot$

1) 疑原文有误，原文意为"……直接起作用"。——译者注

K^{-1})：

$$\lambda = 17.5 - 5.65 \times 10^{-3}(T - 273) + 8.14 \times 10^{-6}(T - 273)^2$$

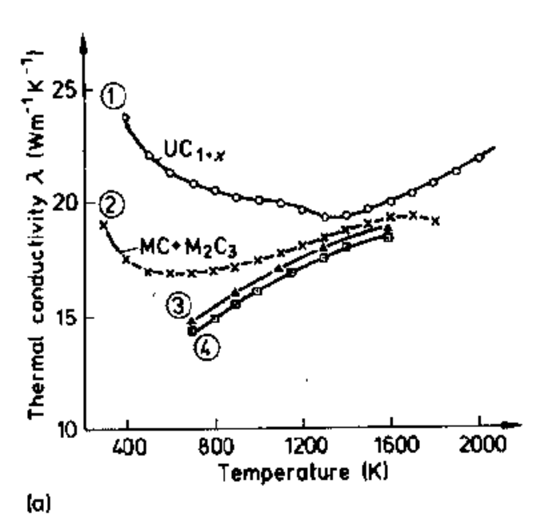
$$323K < T < 773K \qquad (4\text{-}28a)$$

$$\lambda = 12.76 + 8.71 \times 10^{-3}(T - 273) - 1.88 \times 10^{-6}(T - 273)^2$$

$$773K < T < 2573K \qquad (4\text{-}28b)$$

• p. 285 •

关于(iii)项，对碳化物而言，溶解的氧对热导率的影响是重要的，而对氮化物却是不太重要的。在具有不同氧含量、但有恒比 $(C+O)/U = 1.0$ 的 UC 样品上，Henry 等(1970)研究了这种影响，也见 Holleck 和 Kleykamp(1987)编辑的 U(C,O)数据。这些数据(未对气孔率进行修正)连同图 4-41(b)的 UC 的 λ 值和由 Arai 等(1988)提供的含 0.32wt.%氧的 UC 数据一起作图于图 4-42(b)中。由 Henry 等提供的含 2at.%氧的曲线仍指出了"纯"UC 的一般趋势；但对 3at%氧的曲线，这种趋势已经消失了，17at%氧的曲线更加如此。在低温下氧对 λ 的影响是很明显的，随着温度的升高影响变得较弱。



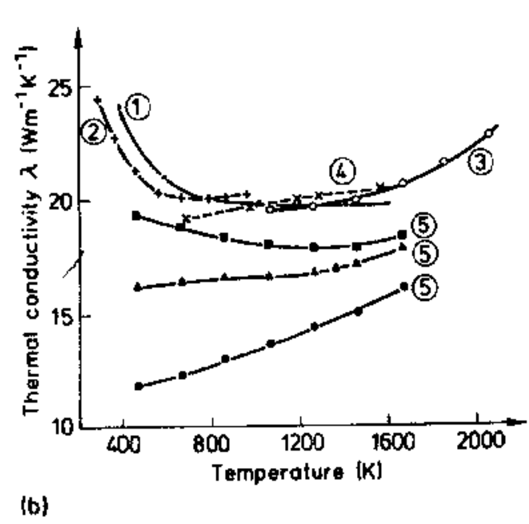


图 4-42 碳化物的热导率。(a)对低氧含量的 UC_{1-x} 和 $MC+M_2C_3$($M=U_{0.8}Pu_{0.2}$)所确定的 λ 曲线。曲线①和②(Storms,1982)；曲线③和④为对含 0.3wt%氧的近化学计量 MC 所测得的 λ 数据(Arai 等,1988,1989a)。(b)氧对 UC 热导率的影响。曲线①—③取自图 4-41；曲线④是由 Arai 等(1988)提供的含 0.32wt%氧的 UC 数据；三条曲线⑤是由 Henry 等(1970)提供的 U(C,O)数据。图中数据点表示：■ 2at%O；▲ 3at%O；● 17at%O。注意：与 1600K 下相比，500K 时氧对 λ 影响更强些。曲线⑤未关于气孔率进行修正

项(iv)和(v)，即≤10%气孔率的混合型碳化物中的气孔率和金属杂质，可以依据 Arai 等(1988,1989a,1990)的三篇近著在此一并予以讨论。作者用下述关系式把 10%左右气孔率样品的热导率测量结果转换为 100%密度下的值 λ_0：

$$\lambda_p = \lambda_0 \frac{1-p}{1+p} \qquad (4\text{-}29)$$

其它作者还使用了若干各种各样的修正因子。Matzke(1986a)对已在文献中提出的各种表达式作了详尽的比较。这点将在后面当考虑氮化物的较高气孔率时提到。

Arai 等把超化学计量混合型碳化物 $U_{0.8}Pu_{0.2}C$ 与(1—10%)mol%范围的各种含量的 CeC、ZrC 和 MoC 做成合金。测得的 700—1600K 温度区间的热扩散率转换为热导率并按方程(4-29)修正到 λ_0 值。对含 Ce 和 Zr 的合金，氧杂质含量为(0.3—0.4)wt%；对含 Mo 的合金，氧杂质含量为(0.12—0.23)wt%。为了归纳每组合金的结果，由已公布的含 10mol%CeC 或 ZrC 及 5mol%MoC 的、700K 和

1200K 时曲线确定出非合金化的热导率 λ_{MC}与合金化的热导率 $\lambda_{M'C}$之比值。这样的结果见表4-26。

由该表可得出如下结论：

(i) 与高温(1200K)下相比，混合型碳化物在低温下因溶解的金属裂变产物致使 λ_0 降低得更多些。这种影响已经在含氧杂质情况下观察到了。

(ii) 三种裂变产物原子之中，它们所给出的混合型碳化物的 λ_0 的降低，以 Ce 为最少，Mo 则较多，Zr 居中。

表 4-26 非合金化的与合金化的碳化物的热导率比 $\lambda_{MC}/\lambda_{M'C}$[1)]

mol%		700K	1200K
10	Ce	1.15	1.087
10	ZrC	1.21	1.16
5	MoC	1.25	1.186

1) 表中"Ce"应为"CeC"——译者注。

(iii) 按照图 4-28，随着燃耗 F 的增长，MC 的热导率将主要由燃料基体中 Zr 与 Mo 的相互溶解度所决定，并且燃料横截面的外区比燃料中心的 $\lambda(F)$ 下降得更厉害些。可以依据这些结果对 λ 的燃耗修正进行建模研究。

· p. 286 ·

把上述第(ii)点与表 4-12 中这三种金属的半径进行对照后发现，Ce 的金属半径相当接近于 U 和 Pu 的共价半径，而 Zr 和 Mo 则差得远了。因此，晶格群的晶格应变按 Ce、Zr 和 Mo 的顺序而对 λ 的影响增大，这就解释了表 4-26 的结果；当然，这是抛开温度影响而言，温度的影响就是与电子对热导率的强烈贡献联系起来，所以不会像在氮化物中那样显著，见图 4-41。

(B) 氮化物的热导率

对氮化物，情形较碳化物要简单些，因为无论氧或者严重偏离化学计量都不起重要作用。然而，由于过去对氮化物燃料的兴趣相当有限，缺乏基本性能方面的数据。近来，Ross 等(1988)和 Hayes 等(1990c)发表了关于 UN 热导率及其与气孔率关系方面的两篇评论。对于完全致密的 UN，他们给出稍有不同的表达式，并提出有关气孔率修正的不同表达式。Ross 等的关系式是

$$\lambda(p,T) = \lambda_0(T)\frac{1-p}{1+p} \quad 0 \leqslant p \leqslant 0.1 \tag{4-30a}$$

$$\lambda_0(T) = 1.37T^{0.41} \quad (\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}) \tag{4-30b}$$

Heyes 等的关系式是

$$\lambda(p,T) = \lambda_0(T)\exp(-2.14p) \quad 0 \leqslant p \leqslant 0.2 \tag{4-31a}$$

$$\lambda_0(T) = 1.864T^{0.361} \quad (\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}) \tag{4-31b}$$

在 $0 \leqslant p \leqslant 0.1$ 范围内，两种气孔率因子实际上给出相同结果。

在图 4-41(b)中，方程(4-31b)以标有字母 H 的曲线示出，该图中同时示出 Arai 等(1992)最近确定的 UN 的 λ，其曲线标以字母 A。在这篇最新的论文中，首次研究了在整个成分范围内的 UN 与 PuN 合金化以及在 $0.05 \leqslant p \leqslant 0.2$ 范围内两种不同类型气孔对 λ 的影响。将简要地讨论这些结果。

(C) 氮化物的 λ 对 Pu 的依赖

· p. 287 ·

图 4-43 中示出 UN 的方程(4-30b)，同时示出 Alexander 等(1970)和 Arai 等(1992)的 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ 数据，它们均修正到理论密度。UN 与 PuN 合金化的影响看来是不同于 UC

与 PuC 或 UO 合金化以及(U,Pu)C 与 CeC、ZrC 和 MoC 合金化的影响的，如图 4-42(a)，(b)和表 4-26 所示。在所有这些情况中，与高温下相比，合金化对低温下 λ 的影响是较强烈的。难得有这种情况，即如表 4-27 所示的 PuN 与 UN 合金化，该表给出不同成分 M′的 $\lambda_{UN}/\lambda_{M'N}$ 比值。在 700K 和 1200K 时，这些比值的差异要比碳化物系的小。这样，感兴趣的是要知道，与诸如 CeN 和 ZrN 这样的裂变产物氮化物的合金是否也表现出如同 PuN 一样的效应。当与碳化物系比较时，不同的行为被认为是出于两个原因：(i)稀土元素裂变产物的氮化物在 UN 中的较高溶解度；(ii)由于 UC 和 UN 之间电子对热导率的贡献不同，如图 4-41a 所示。

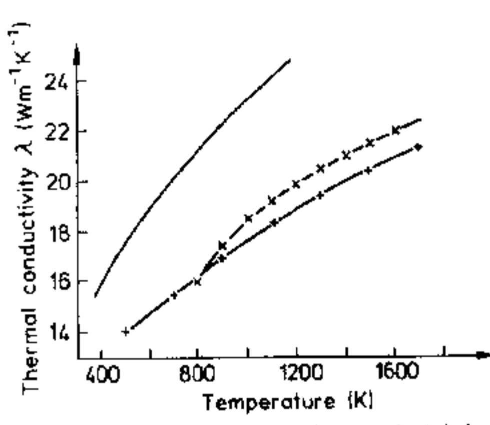


图 4-43　由方程(4-30b)算出的 UN 热导率与含 20%PuN 的混合型氮化物热导率的比较。+为来自 Alexander 等(1970)的数据，×为来自 Arai 等(1992)的数据

表 4-27　三种不同成分 MN 的 $\lambda_{UN}/\lambda_{M'N}$ 比值

mol% PuN	700K	1200K
20	1.188	1.180
35	1.460	1.367
60	1.696	1.613

(D) 气孔率对热导率的影响

根据气孔在烧结动力学中所起的作用(见 4.3.3 节)以及辐照中闭气孔与开气孔的作用(见 4.5.3.1 和 4.5.3.2 节)，可以预期，开气孔与闭气孔也应从不同途径影响热导率。事实上，热导率的测量为描写开气孔与闭气孔的不同性质提供了一种手段。

1973 年，Kikuchi 等在不用造孔剂情况下制备出一系列具有(5—30)%气孔率的 UN 芯块。断裂表面的分析表明，$p<10\%$的芯块有较少的开气孔，$p>10\%$的芯块有较多的开气孔。使用简化的 Maxwell-Eucken 关系式分析了所测得的热导率数据，该关系式是

$$\lambda(p,T) = \lambda_0(T)\,\frac{1-p}{1+\beta p} \tag{4-32}$$

· p. 288 ·

通过在恒温下作出 λ 与 p 的关系曲线而得到作为温度函数的一系列 β 参数值。$\lambda(p)_T$ 各曲线在 p 大约为 0.1 处有小而清楚的斜率突变。最终得出如图 4-44 所示的两组 $\beta(T)$ 关系式，标以字母 IC 的曲线为闭气孔占优势的情况，标以字母 IO 的曲率为实际上与温度无关的开气孔的情况。这项工作又由 Arai 等(1992)着手进行了，他采用下述两种工艺制备了具有(5- 20)%气孔率的 UN 和混合型氮化物 $U_{0.8}Pu_{0.2}N$：(a)仍依照常规的粉末压制-烧结工艺流程，但采用不同的烧结温度；(b)添加造孔剂以制造出气孔。方法(a)于上述气孔率范围内给出在相当小的开气孔与闭气孔间的常规分配，而方法(b)则主要产生尺寸可与晶粒尺寸相比的大的闭气孔。然后，按着 Kikuchi 等(1973)的程序研究了所测得的热导率并最终作出如图 4-44 中 ⅡC 和 ⅡO 的 $\beta(T)$ 曲线。曲线 ⅡO($\beta\approx2.0$)与曲线 IO($\beta\approx1.8$)相当符合；而曲线 ⅠC 则有很大的值($\beta\approx3.0$)，与之相比，曲线 IC 的 β 值范围是从 1.4 至甚而稍负的值。关于 β 在方程(4-32)中对 λ 的影响，清楚的一点是，与由常规工艺所

导致的小闭气孔相比，由造孔剂技术所产生的大闭气孔更多地降低了热导率。

如 4.5.3.1 和 4.6.3.2 节中所述，比较它们对热导率的影响，现在对先进燃料所规定的(15—20%)的较高气孔率必须满足三个另外的条件：(i)具有足够的堆内稳定性；(ii)适应于调节裂变产物肿胀；(iii)限制裂变气体释放。这样，参数 β 就可用于比较由下述四种不同工艺流程制造出的气孔率：(a)常规的；(b)使用造孔剂；(c)直接压制；(d)通过压制溶胶颗粒制备芯块。

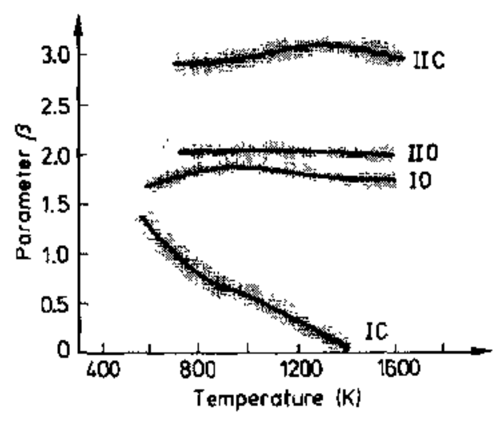


图 4-44 对于按三种不同制造工艺制备出的 UN 和 MN 的气孔率，方程(4-32)的 β 参数值。标以字母 IO 和 Ⅱ O 的曲线属于开气孔情况。标以字母 IC 和 Ⅱ C 的曲线分别属于小的和大的闭气孔情况(详见文中)

4.5 辐照效应

4.5.1 引言

本节中进行"运行条件下燃料"体系的分析，为碳化物和氮化物燃料的堆内性能描述打下基础。

4.5.1.1 一般探讨

"运行条件下燃料棒"体系可以假定是工作在稳态工况下的并像是不可逆过程热力学的一个良好例子(Lidiard，1966；Adda 等，1966)。然而，这些原理仅能用于氧化物燃料的大热梯度下的两种特定情况中：氧的径向分布和钚在$(U,Pu)O_{2-x}$中的热扩散。在线功率低于 100kW/m 时，类似的固态输运问题难于引入高热传导的 MX 型燃料中来。另外还提出疑问，不可逆过程的热力学应用的条件在辐照情况下是否被满足，以及晶态固体的辐照损伤动力学能否大体上用原子状模型来成功处理，例如见 Frost 和 Russell(1983)。这亦应用于核燃料，但导致进一步的复杂化：

- 运行状态下的核燃料是极复杂的体系，原子状模型仅被确认为非常粗糙的近似；
- 简单的定量辐照实验都难于进行和分析；
- 决定燃料性能的有关堆内机制全都强烈地相互作用而难于彼此独立地研究它们。

这样，为了了解燃料中的辐照效应，可行的办法是，必须分析总的状况，利用合适的有限的实验室测量结果及专门的辐照实验，并把这些结果与像纯金属和二元合金这样较简单合金系的更大量文献相比较。

4.5.1.2 肿胀贡献的确定

如果采取系统的研究办法，唯一能够了解的就是 MX 型燃料的肿胀。这需要确定改

变燃料横截面大小的各种肿胀贡献，对于反应堆工程师和材料科学家是有用的，见 Blank (1975b)。从制造状态燃料结构的一个有代表性的体积元 V 开始，它包含所有的下列结构特性详情，即晶粒尺寸、气孔大小和形态以及第二相，如 M_2C_3 或 MO_2。首先，可以把 V 视为一个完整的燃料芯块。在某燃耗 F 后，V 增大了 ΔV 量。该增量包含了全部肿胀贡献，特别是任何裂纹体积 γ。现在我们定义芯块的"几何肿胀 Γ"：

• p. 289 •

$$\Gamma = \frac{\Delta V}{V} \tag{4-33}$$

减去裂纹体积就剩下对制造状态燃料结构体积变化的全部贡献。我们称这些贡献为"局部肿胀 Λ"，因此有

$$\Lambda = \Gamma - \gamma \tag{4-34a}$$

与描述燃料体积的多少宏观一点的 γ 部分大小相同，其余肿胀贡献不得不认为是更局部规模的，所以能对 Λ 选定一个较小的参考体积 τ_λ 并写出等效于方程(4-34a)的

$$\Lambda = \frac{\Delta\tau_\lambda}{\tau_\lambda} \tag{4-34b}$$

τ_λ 的大小必须这样选定，即它含有如上所指出的原始燃料结构的一个有代表性的部分。局部肿胀将包含两类贡献，一类是由于裂变气体气泡、裂变气体气孔和固态裂变产物的生成所致的正贡献，另一类是通过堆内烧结与热压而造成的负贡献，即通过制造气孔率的减小而补偿肿胀。这两种贡献能够量化如下。

当分析无气孔的燃料基体时，就求出"微观肿胀 M"；此即不含制造气孔的制造状态燃料的一个体积元 τ_μ 的增量 $\Delta\tau_\mu$，

$$M = \frac{\Delta\tau_\mu}{\tau_\mu} \tag{4-35}$$

气孔率的变化对局部肿胀的贡献 λ 由方程(4-34b)和(4-35)得到为

$$\lambda = \Lambda - M \tag{4-36}$$

它能是正值(粗大气孔引起的)或负值(堆内烧结或肿胀补偿)。方程(4-36)是与具有"相互作用燃料"概念的燃料棒中的燃料性能有关的。因此在 4.6.3.2 节中它将用于研究 He 结合的芯块燃料的肿胀。

最后，必须从 M 分出固态裂变产物的贡献 ϕ，以便得到裂变气体气泡对肿胀的贡献

$$\mu = M - \phi \tag{4-37}$$

定义量 γ，λ 和 μ 的一个重要理由是它们能用光学和电子显微镜测定出来。按照定义，通常令辐照初，即当 $F=0$ 时

$$\lambda(0) = 0 \tag{4-38a}$$

通过比较燃耗 F 时在一给定半径位置 R 处的实际气孔率 $p(R,F)$ 与一个燃料横截面中的制造气孔率 p_0，即能推算出气孔率是否已经产生或消失，例如，分别通过裂变气体的沉积或微观肿胀 M 的补偿，因此

$$\lambda(R,F) = p(R,F) - p_0 \tag{4-38b}$$

此外，必须考虑寿期初的堆内烧结，见 4.5.3.1 和 4.6.3.1 节。

• p. 290 •

λ、μ 和 ϕ 随燃耗的变化决定对肿胀率 S 的相应贡献，即 $S_\lambda = \mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}F$ 等。

$$S_A = \frac{d}{dF}(\phi + \mu + \lambda) \tag{4-39}$$

应该对于气泡和气孔的区分作最后的陈述。文献中这两个术语的使用有时是混乱的。只要"空穴"中气体压力 p 与其表面张力处于平衡中，就应说这是一个气泡；这是气泡半径 $r \leqslant 0.2\mu m$ 的主要情况。气孔则不一定具有气体压力，它们可能是闭合的并往往不是球形的，或者它们是敞开的并形成一个通道系统。与它们的几何形状有关，其直径可以 $> 0.5\mu m$ 或 $< 0.5\mu m$。

4.5.1.3 堆内机制总图解

图 4-45 示出总图表，表 4-28 收集了燃料中的驱动力、动力学和率过程。

表 4-28 驱动力和率过程

(A) 一个燃料棒中的驱动力来源(按其重要性的大致次序)[a]				
(1) 面积 A_s 和 A_{gb} 分别取决于自由(气孔)表面能 γ_s 和晶界能 γ_{gb} 的减小和气孔表面曲率				
(2) 挥发性裂变产物原子的过饱和 c_i 及其局部浓度梯度 grad c_i				
(3) 在给定时刻 t，燃料中径向温度场 $T_t(r,z)$ 和梯度 grad T_t 及相关的热弹性应力场 $\sigma_t(r,z)$				
(4) 包壳约束 σ_{hc}				
(5) 基体中固态不可溶裂变产物的过饱和 c_j 及其局部梯度 grad c_j				
(6) 基体中固态可溶的裂变产物的过饱和 c_k 及其局部梯度 grad c_k				
(B) 基本过程的激活				
激活的类型	dF/dt	dF/dt 和 T	σ	σ 和 T
通过直接原子位移的原子扩散	+	−	−	−
通过空位机制的原子扩散	+	+	−	−
位错移动	−	−	(+)	+
裂纹扩展	−	−	+	
(C) 基本机制				
堆内烧结和晶粒长大				
由于本征点缺陷的沉淀而产生位错				
堆内蠕变和应力弛豫				
挥发性裂变产物原子的沉积				
气泡的成核和长大				
裂变气体再溶解				
裂变气体释放				
裂纹生成与愈合				
固态裂变产物的沉淀				

[a] 裂变产物浓度直接与燃耗 F 有关。

列于表 4-28(A)中的驱动力对堆内性能的贡献差别极大。在表 4-5 所规定的反应堆运行条件下，温度梯度是相对不重要的。然而，在运行于大约 130kW/m 线功率下的 He 结合碳化物和氮化物的分析中，温度梯度起着一种可观的作用，见 Ronchi 和 Sari(1975)。

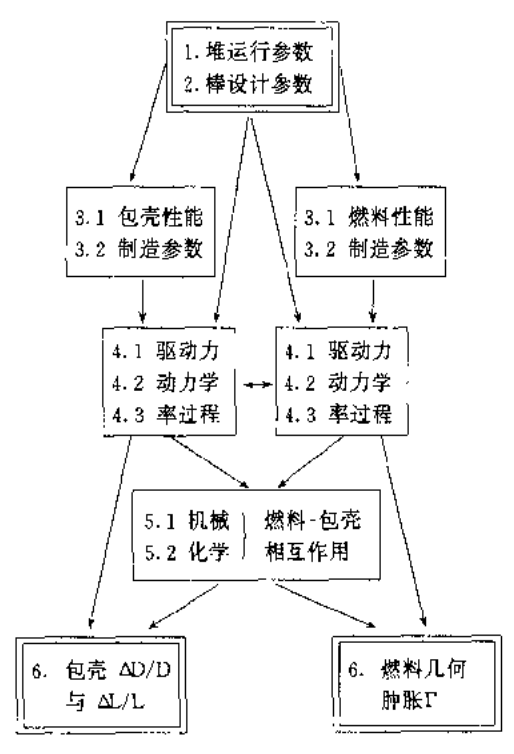


图 4-45 反应堆运行、燃料棒设计与燃料参数、包壳参数、燃料率过程、包壳材料之间的相互关系

长久以来，核燃料的径向应力场分析一直被认为是一个重要问题而要详细地处理。然而，出于 4.4.5.3 节以及特别是 4.4.6.1 节所述理由，甚至对于正常稳态运行，好像正确描述陶瓷芯块燃料的可能性也受到限制。除反应堆启动和停堆外，一个燃料芯块中的运行应力将主要由 4.4.6.1 节所规定的两类应力分量组成，一类由于包壳约束而缓慢变化，一类由热弹性原因发生统计的较小局部变化。

好像没有可能建立一种逼真的详尽模型，用来计算统计的局部小应力变化。此外，甚至用实验也难于间接校核这样的计算。

在堆辐照开始时和取决于制造状态气孔结构的细节，可以存在着一种继续烧结的可观驱动力，见后面 4.5.3.1 节。当堆内致密化停止时，除包壳约束之外，堆内机制的最重要的驱动力就是燃料基体中各种裂变产物原子的过饱和、它们的沉淀强化以及相关的浓度梯度。

• p. 291 •

依照表 4-28(B)的动力学，与连续功率运行相关的过程主要是依靠晶格扩散。所以，4.4.3 和 4.4.4 节比较详细地讨论了晶格扩散。图 4-6 所确定的相关温度范围为 UC，UN，MC 和 MN 熔化温度的大约 0.3—0.6 倍。考虑一个燃料棒中的径向温度分布，这就意味着，在大部分堆内运行时间上较大份额的燃料体积运行在 $<0.5T_m$ 温度下。对于堆外条件，这意味着，通过空位机制所致的晶格扩散就难对动力学产生影响。然而，对于表 4-28(C)所列的各种机制，显然在温度 $T<0.5T_m$ 时它们是由裂变率所激活。这样，为了了解其动力学，接下来必须讨论核燃料中裂变峰的影响。

• p. 292 •

4.5.2 裂变率引起的基本动力学

4.5.2.1 裂变峰的性质

在一个裂变反应堆中，能量生产的基本过程是把一个裂变事件所释放能量（大约 200MeV）转变为热能，即转变为燃料晶格的互不相关的振动。该过程有三个方面：

(A) U 或 Pu 核裂变为两个碎片

另外还有具有 2MeV 左右能量的两个或三个中子被释放。这些碎片的高初始能量及相应的速度导致其在燃料晶格中的直线轨迹，详见表 4-29。

(B) 裂变碎片在晶体晶格中的行为

表 4-29　裂变碎片和裂变峰的性质

(A) 中等质量的和轻的裂变碎片的性质	MHF[a]		MLF[a]	
碎片质量数	137		96	
原子序数 Z	56		42	
动能(MeV)	67		95	
初始电离作用	~17		~22	
初始速度 U_0(cm/s)	10^9		1.4×10^9	
(B) UO_2 和 UC 的裂变峰	UO_2		UC	
	MHF	MLF	MHF	MLF
初始电子制止能 S_e(eV/A)	1450	1800	1600	1860
总的核制止能(MeV)	4.5	3		
行程(μm)	7	9	~5	~7
慢化时间 $\Delta\tau$(s)	$\sim10^{-12}$			
位移级联持续时间(s)	$\sim10^{-11}$			

[a] MHF,MLF:分别为中等质量碎片和轻质量碎片。

在燃料中高电离的碎片首先因与晶格原子的电子发生相互作用而慢化,电子的制止能为 $S_e(x)$,而与晶格原子仅发生小角度碰撞。将近碎片行程 x 末端,当速度减小下来和离子化因俘获电子而还原时,开始较频繁的大角度原子碰撞。碎片能量的最后 2—4MeV 主要消耗在"离散"中,即碎片与晶格原子间的大角度碰撞级联中。这种描写首先是由 Bohr(1948)建立的,并在后来由 Lindhard 及其合作者(Lindhard 等,1963;Lindhard,1965),Mertens(1971),Soullard(1977)和其他人再次发现。特别研究过能量由碎片传递给 UO_2 的晶格过程(初次的和高次碰撞)。

(C) 燃料晶格的变化

这类变化包括:(i) 瞬时的热和力学效应;(ii) 缺陷束和 Frenkel 对的产生。它们归类在"裂变峰的性质"项下,这是因为氧化物和金属导体燃料间有着不同特性。为了了解它们技术上的联系,有关的某些知识细节是必不可少的。为当前目的,一个相对简单模型是恰当的。

4.5.2.2　用温度体积 $V_T(t)$ 和压力体积 $V_p(t)$ 描述的瞬时效应

• p. 293 •

一个裂变轨迹核心中的电子损伤发生在 $\leqslant10^{-12}$s 量级的时间内。对于裂变事件后的 $1/\nu_D\ll10^{-11}\text{s}\leqslant t$ 的时间,一个裂变峰可以在下述机制假定下以一个有效近似来描述,所假定的机制是:(a)上述制止能 $S_e(x)$转变为晶格振动和正常的热传导;(b)存在热膨胀(Blank,1972)。然后,就可以近似给出沿裂变碎片轨迹高出平均局部晶格温度 T_0 的温度分布 $\Delta T(r,t,x)$

$$\Delta T(r,t,x)\approx\frac{Q(x)}{4\pi a(t+t_0)}\exp\left[-\frac{r^2}{4a(t+t_0)}\right]\tag{4-40a}$$

沿该轨迹的热源密度为

$$Q(x)=\frac{S_{\rm eff}(x)}{c_p\rho}\tag{4-40b}$$

$S_{eff}(x)$大约为电子制止能 $S_e(x)$的 70%，因为估计 $S_e(x)$的约 30%由 X 射线所带走而对热源无贡献。量 c_p 和 ρ 分别是燃料基体的定压比热容和密度，a 是热扩散率和 r 是离开碎片轨迹的半径距离，x 坐标给出沿轨迹的位置，时间 t_0 是一个参数，对 UO_2 估计为

$$t_0 \approx 2 \times 10^{-11}\text{s} \tag{4-40c}$$

按照方程(4-40a)，当沿轨迹核心存在 $\Delta T(r,t,x)$的峰值时，t_0 就决定了 $t=0$ 和 $r=0$ 时轨迹周围的初始径向温度分布。由方程(4-40a)和(4-40b)并用 $\lambda=a\rho c_p$，则初始峰值

$$\Delta T(0,0,x) = \frac{S_{eff}(x)}{4\pi\lambda t_0} \tag{4-40d}$$

对 $x\approx0$，由于 UO_2 燃料的低热导率 λ，易于得到 UO_2 中 $\Delta T\geqslant2000K$。在金属导体类燃料(碳化物、氮化物、各种合金)中，λ 大约为氧化物的 8 倍，医电子传导作用 t_0 也比氧化物要大。因此，ΔT 将比氧化物燃料中至少低 10 或 20 倍。

在一给定时刻 t'，能够确定沿裂变碎片轨迹的温度体积 $V_T(t')$，轨迹半径 $r_s(x)$通过求方程(4-40a)中温度分布的 dT/dr 的最大值而方便地确定下来。

$$V_T(t') = \pi\int_0^{R_L} r_s^2(x)dx + \pi\int_0^{R_H} r_s^2(x)dx \tag{4-41a}$$

式中，R_L 和 R_H 分别为轻裂变碎片和中等质量裂变碎片的行程。对 UO_2，例如 $t'=2\times10^{-11}$ s，得出 $V_T(t')=2\times10^{-15}\text{cm}^3$，及 $V_T(t')$中平均温度为

$$T' = T_0 + \Delta T(t' + t) \tag{4-41b}$$

在该体积中，有 $1000K\lesssim\Delta T\lesssim2000K$。当 $t>0$ 时，$V_T(t')$增大和温度降低。

瞬时温度场 $\Delta T(r,t,x)$具有一个相关的热弹性应力场，该应力场使 4.5.2.1 节给出的裂变峰效应中的力学效应增强。这里，对该应力场的静压分量 $\sigma_h(r,t,x)$特别感兴趣

$$\sigma_h(r,t,x) = B\Delta T \tag{4-41c}$$

$$B = \alpha\frac{2E}{3(1-\nu)} \approx 1.5\,\frac{\text{MPa}}{\text{K}} \tag{4-41d}$$

式中，α 为热膨胀系数，E 为杨氏模量，B 为体积模量，ν 为泊松比。在上面确定的温度体积 $V_T(t')$中，则有压力 $\sigma_h(t')\geqslant10^3\text{MPa}$。

· p. 294 ·

在 UO_2 中，这些瞬时压力体积强烈地与小气孔和裂变气体气泡相互作用，并且是快速堆内致密化和裂变气体再溶解的缘由，MX 型燃料和合金燃料因其方程(4-40a)和(4-41b)中很低的 ΔT 值而使这种效应很弱。

4.5.2.3 燃料晶格中的残余效应，损伤体积 V_d 和裂变率引起的动力学

在一次裂变事件中沿两个裂变碎片轨迹所产生的永久晶格损伤分配在某一晶格体积 V_d 上，它具有复杂的、多接头的形状并能由饱和实验测定晶格参数的相对增量 $\Delta a/a$ 或者测定单晶或致密多晶的电阻率变化 $\Delta\rho/\rho$ 确定下来。在 V_d 中，除了饱和的点缺陷浓度外，还发生晶格原子的某种混合。后一种效应相当于晶格原子的非择优扩散。在下文中，术语扩散总是与 MX 化合物的金属亚点阵有关。

(A)裂变率引起的扩散系数

在 1956—1965 年间，使用一个表象学模型解释了裂变率引起的相变，该模型假定在

V_d 中晶格原子发生一种完全的统计的混合。在裂变率 dF/dt 下就由下式给出最终的扩散系数 D^+

$$D^+ = c_t V_d^{5/3} \frac{dF}{dt} \tag{4-42}$$

式中，c_t 是一个经验常数，Konobeevski 等(1962)给出 $c_t = 2.6\times10^{-2}$；按 Bleiberg 等(1956)和 Berman(1965)，$c_t = 8.3\times10^{-2}$。

后来，把 V_d 与一个熔化区联系起来并用液相中的扩散解释混合效应。然而，这是不大可能的。如果达到或超过熔化温度，裂变峰核心中晶格的剪切阻力必然为零，但引起高的静压力并短时可用来阻止液态行为所要求的高空位浓度的发生。Dienst(1970)和 Kirihara 等(1976)依据饱和实验测定晶格参数变化(见图 4-46)以及 Blank(1979)依据 $\Delta a/a$ 与 $\Delta\rho/\rho$ 而讨论了损伤体积 V_d。所评价的 V_d 值依赖于辐照温度和样品种类(烧结陶瓷、单晶或粉末)。

· p. 295 ·

预期一个裂变峰在其损伤体积 V_d 中为统计混合提供两类非热贡献。对物质输运的第三类贡献是 V_d 中过量的空位提供的，这些空位在 $t>10^{-11}$s 时纯粹由热激活而迁移。这种激活因温度体积 $V_T(t)$ 在其寿期 τ_T 内的存在而强化。

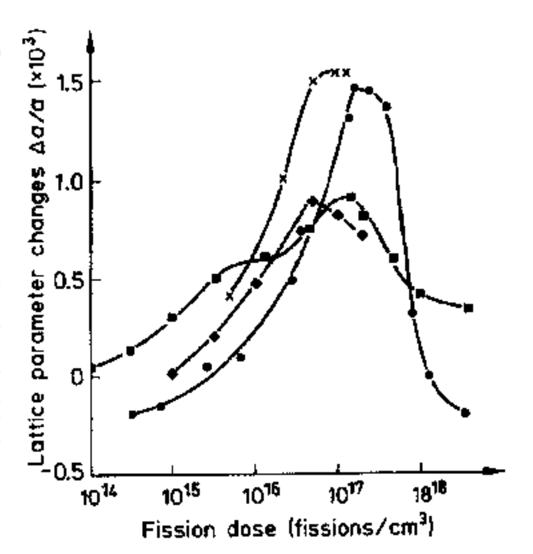


图 4-46 温度<420K 下辐照的 UO_2、UC 和 UN 的不同的点缺陷饱和水平(晶格参数变化 $\Delta a/a$)。这些曲线属于固体样品(烧结体或弧熔的，无粉末样品)。曲线数据取自下述作者：对 UO_2，◆ Roberts 等(1964)，■ Nakae 等(1978)；对 UC，× Mustelier(1965)；对 UN，● Tamaki 等(1982)。具有最低热导率的 UO_2 表明，它的点缺陷饱和 $\Delta a/a$ 的最大值是最低的

两类非热贡献分别是由通过与一系列晶格原子的碰撞级联而传递能量的碰撞谱的高能部分 $E_d<E<E_{max}$ 和该碰撞谱的低能部分 $E_{lc}<E<E_d$ 提供的。

如果传递给一个晶格原子的能量 $E>2E_d$，则把能量直接换以一个距离 $l(E)$。量 $l(E)$ 可以在谱 $E_d<E<E_{max}$ 范围上平均而得出 l_e，它能用于构造一个“输运”系数 D_{dd}。它的量级为 $10^{-33}F$，因而可以忽略。碰撞级联的低能尾部给出一个非热扩散系数

$$D_{at} \approx D_0 \Omega_{MX} N_V \tau_C \frac{dF}{dt} \tag{4-43}$$

式中，D_0(cm/s)为无熵因素情况下的 f.c.c. 晶格中普通扩散系数的指数前置因子，Ω_{MX}(cm³)为晶格的摩尔体积(UO_2,UC,UN 的)；N_V 为由碰撞级联在 V_d 中产生的空位数；τ_c(s)为碰撞级联寿命。两个量 D_{dd} 和 D_{at} 描述裂变峰损伤体积 V_d 中的非热原子混合，即它们倾向于减小存在着的浓度梯度和阻止位移扩散，甚至可以溶解沉淀。

第三类贡献是裂变峰强化的热激活空位扩散，它有下式给出的一个扩散系数：

$$D^* = D_0 N_V \Omega_{MX} \tau_T \frac{dF}{dt} \exp\left(-\frac{\Delta H_m^v}{RT''}\right) \tag{4-44}$$

式中，N_V 为体积 $V_T(t)$ 中由碰撞级联所剩下的空位数；τ_T 为温度体积 $V_T(t)$ 的寿命；T''为方程(4-41b)温度 T' 在 τ_T 时间内的平均值；ΔH_m^v 为 MC、MN 或 MO_2 金属亚点阵中空位迁移的激活能。方程(4-43)和(4-44)描述在 $0.3T_m \leqslant T \sim 0.5T_m$ 的大温度范围上由裂变率 dF/dt 产生的有关动力学效应。它们的含意可以归纳如下：

(1) 方程(4-43)决定由裂变率产生的物质的完全统计的非热通量，而方程(4-44)决定较软的热激活的物质通量，这种物质能因各种点缺陷的化学势局部梯度而位移。

(2) 方程(4-44)还有两个另外的性能，即对一给定裂变率 dF/dt，方程给出既定种类的燃料中不同微观结构能发生作用的几种途径：

(i) 对于所有三种燃料 UO_2、UC 和 UN，空位迁移的激活能 ΔH_m^v 近于相同，并且 $T \leqslant 0.5T_m$ 时它对于要使热激活起一种重要作用来说是太低了。

(ii) 燃料晶格的热导率的影响以两种相反的途径进入方程(4-44)：

(α) 如果 λ 值低，T''值高，则 $V_T(t')$ 中空位的迁移率是高的，这倾向于增大 D^*。

• p. 296 •

(β) 然而，如该体积中空位尾间的密度足够高，高的迁移率将迅速导致空位的显著消失，这就通过 N_v 的减小而使 D^* 变小。因此，为了了解这种情况下的动力学，就必须相当详细地分析每种机制的驱动力及相关微观结构。

(B) 裂变气体再溶解

如果一个裂变峰的损伤体积 V_d 与一个裂变气体气泡重叠，就发生必然的相互作用。在金属类导体燃料中，因其实际上不存在压力效应 $V_p(t)$，相互作用是适度的而仅有小部分气体原子被碰撞返回燃料晶格中去。这种效应以一个正比于 dF/dt 的重复频度 $1/\tau_T$ 发生，用表象学方法可以表达再溶解参数

$$b_r = \varkappa V_d \frac{1}{2} \frac{dF}{dt}, \quad 0 < \varkappa < 2 \times 10^{-2} \tag{4-45}$$

在氧化物燃料中，V_d 伴随以一个压力体积 $V_p(t)$，小气泡以及小气孔可以完全被消灭。最近讨论 UO_2 和 UC 中裂变峰强调再溶解效应，这是由 Ronchi 和 Elton(1986)提出的，也见 Nelson(1969)。

4.5.2.4 $T \leqslant 0.5T_m$ 情况下的自扩散和裂变气体扩散

(A) 低裂变剂量情况下的自扩散

由 Matzke(1979a，1985，1986a)所进行的 UO_2、UC、MC 和 UN 堆内自扩散实验 RADIF 证明，在直至表 4-30 给出的温度下，这三类燃料的自扩散系数 D_M^* 完全与温度无关，即

$$D_M^* = A_1 \frac{dF}{dt} \tag{4-46}$$

表 4-30 方程(4-46)中的因子 A_1 和温度限值(Matzke，1983，1986a)

燃料	A_1	温度
MO_2	1.2×10^{-29}	≤1470
MC	1.5×10^{-30}	≤1370
MN	1.8×10^{-3}[illegible]	≤1370

由于样品分析时的实际严格限制，仅仅实现了直到裂变剂量 $F\approx10^{19}/cm^3$ 的一些实验。

当间隙原子团转变为位错环，和空位尾闾的密度仍然低时，所用最大剂量刚刚超出 $T\geqslant370K$ 下的缺陷饱和范围。鉴于下述事实，即在表 4-30 所指出的温度范围内其它速率过程清楚地与温度有关，就不能够依据方程(4-43)——裂变峰引出的动力学的非热部分来说明 D_M^* 的起源。

在这些实验中，示踪原子层往基体材料中扩散，这意味着方程(4-43)和(4-44)在相同方向上同时起作用。所以，明显的非热行为必然是由下述事实造成的，即在这些实验情况下满足了条件(Blank，1979)：

$$c_v D_v \approx 常数 \tag{4-47}$$

目前，尚不清楚该关系式的物理上的道理。

(B) 裂变气体扩散系数 D_g

· p. 297 ·

在 $T\leqslant0.5T_m$ 直至很高燃耗的辐照下，即使不能直接测定挥发性核 Xe、Kr 和 Cs 的扩散系数，也能断定它们与温度有关。另外，既不能对氧化物(Blank 等，1980)、也不能对 MX 型燃料中裂变气体肿胀对温度的依赖作出解释。自扩散和裂变气体扩散间的差别在于：(i)驱动力大不相同；(ii)迁移机制不同。

晶格中的自扩散和可溶性置换杂质扩散需要元素原子位移的空位。驱动力梯度 grad c_i 或 grad μ_i 是相当弱的。如 4.4.2.3 节中所述，Xe 或 Cs 原子夺取空位团的空间并至少需要一个另外的空位以用于位移 Δd，这里 $\Delta d<d_0$，d 为晶格中与最近金属原子间的相邻距离。关于驱动力，实际上这些挥发性核的溶解度为零，这意味着 grad μ_{Xe} 极高。挥发性裂变产物起着强有力的空位尾闾的作用并参与动平衡，或换言之，"挥发性裂变产物占用由裂变峰所需要的所有空位，以尽可能快地跑出晶格"。结果，它们的迁移完全决定于空位的迁移率；此即方程(4-44)中的因子 $\exp[-\Delta H_m^v/(RT')]$。

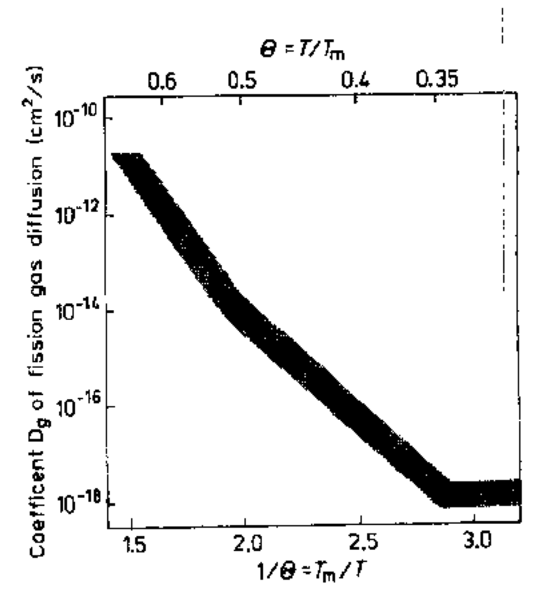


图 4-47　碳化物和氮化物中惰性气体扩散系数与公用的(司调的)温标的关系

因此，饱和裂变气体在 $T\leqslant0.5T_m$ 下的扩散激活能应为 ΔH_m^v 或至少接近此值。由于目前有关扩散机制细节方面的知识不足，难于依据理论基础得到指数前置因子 D_{0g}。但是，为配合估算 D_{0g}，不妨按照方程(4-9)，也见 Blank(1986)。把方程(4-9)结果及目前讨论与方程(4-8)结合起来可以简缩为图 4-47，作为工程用相关温度范围中 MC 和 MN 的 D_g 的一个初步近似。当使用这些扩散系数时，氮化物和碳化物的模拟计算给出了合理的结果。或许还应该进一步完善它们。

4.5.3 堆内机制

4.5.3.1 制造气孔的稳定性和堆内烧结

(A)引言

寿期初,He 结合的 MX 型燃料中心温度能高达 1870K(见图 4-6),而燃料芯块的烧结通常在>2020K 温度下完成。不幸,在具有 15%制造气孔的混合型碳化物上观察到了堆内致密化,Dienst(1984;也见 Dienst 等,1979)提出了 He 结合的混合型碳化物燃料的一个经验的堆内致密化定律:

· p. 298 ·

$$\Delta p = \Delta p_c\left[1 - \exp\left(-\frac{F}{F_d}\right)\right] \tag{4-48}$$

式中,

$$\Delta p_c = -3.4\text{vol}\%$$
$$F_d = 0.6\text{at}\%$$

Dienst(1984)的一个更进一步的结论是,当达到了约 90%密度时堆内致密化应该停止。

1984—1985 年间,当规定新的优化的高燃耗碳化物和氮化物要具有直至 20%制造气孔率时,研究制造气孔率与堆内致密化的关系成为是必要的,因为在 He 结合的燃料棒中初始的燃料重结构影响直至高燃耗的肿胀性能。当烧结常规的粉末压块时,如此大的气孔率正好处在第二阶段烧结中间,因此不可能是稳定的。这就导致 1985—1989 年的一项计划,该计划研究了混合型碳化物与氮化物的制造气孔率的堆外和堆内稳定性(Blank,1985;Richter 和 Blank,1989)。

这样,60 年代生产高密度 MC 和 MN 燃料芯块的制造问题,现在就由生产高稳定性的低密度芯块问题所代替。

(B) MC 和 MN 的第二阶段烧结

在具有例如 60%生坯密度的常规粉末压块的烧结中,第二阶段烧结复盖了从大约 63%至 92%的密度范围。92%—100%密度的气孔率是闭气孔,这属于具有一种不同动力学烧结的第三阶段。

在这一点上,对与以前大量文献中第二阶段烧结基本途径有关的问题作些陈述是合适的,以更实际地处理 MX 型燃料芯块生产中的这类反应。

基本途径可以从 Coble 关于晶体的中间阶段烧结方面的仍然恰当的经典论文开始(Coble,1961),论文中把粉末颗粒想像为等尺寸球形。通过颈状物长大,这些颗粒转变为具有第二阶段气孔的十四面体,这些气孔沿着十四面体的边缘分布而作为通道。下一步就是把统计的要素引入该模型(Kuczynski,1976)。在 Coble 的工作后不久,引入粉末压块在第一阶段烧结后的一个更逼真的处理,是它把这种多孔固体描述为多接头的双相结构(Cahn,1966)。然而,拓扑学的复杂性以及若干机制对拓扑学变化的贡献与对晶体致密化的贡献(Rhines 和 De Hoff,1984),导致难用于实际情况的复杂模型(Exner,1980;Prochazka,1989)。所以,这里所描述的工作中采取了不同的途径。

第二阶段烧结动力学属于被称之为"恢复动力学"的固态反应类型,详见 Blank(1989b)和这里引用的文献。除第二阶段烧结之外,这类反应还发生在塑性变形后金属的

恢复、第一阶段蠕变、马氏体回火的沉淀反应以及甚至锆合金均匀腐蚀转折前的动力学中(Blank,1993)。所有这些反应都以具有支配其动力学的两个独立机制这样的事实为特征。其中至少一个机制必定驱动一种热激活过程,该过程与第二个过程"弱"相互作用,也对动力学有贡献。所以,最终的联合机制并无一个十分确定的激活能,而且系统对温度变化连同热"激活参数 Q"发生作用,参数 Q 与反应进程有关并随基本反应变量即时间而增大。从前在研究这类反应时,假如企图由该动力学得出一个恒值的激活能就遇到了困难。

· p. 299 ·

在第二阶段烧结情况中,两个驱动力的基本来源是:(i)系统自由表面能 E_s 的减少;(ii)系统晶界能 E_{gb}的减少

$$F_s = \frac{\partial E_s}{\partial A}, \quad E_s = A_s \gamma_s \tag{4-49a}$$

$$F_{gb} = \frac{\partial E_{gb}}{\partial A}, \quad E_{gb} = A_{gb} \cdot \gamma_{gb} \tag{4-49b}$$

式中,A_s 和 A_{gb}分别表示单位体积结构中总的晶粒自由表面和晶界面积。

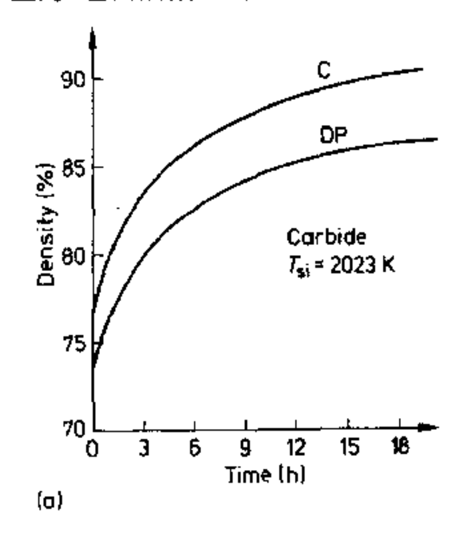
驱动力 F_s 和 F_{gb}分别引起气孔收缩和晶粒长大。在这种研究中一旦确认了这一点,显然在生坯芯块中极不同的初始结构必然导致相同类型的烧结规律,这种不同的初始结构能够通过不同方法的氧化物碳热反应转换成的初次反应产物得到,并将它带入可烧结的生坯中。其动力学可近似表示为

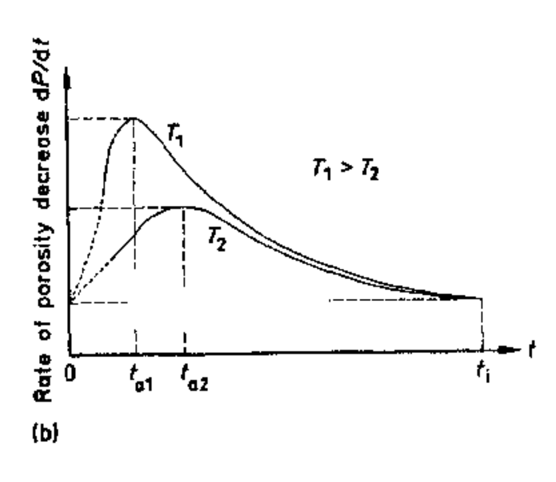
$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{C}{(t + t_0)^m}, \quad m \geqslant 1 \tag{4-50}$$

式中,dp/dt 为气孔率减小速率。

如果在温度 T_1 下的烧结过程中断并随之继续在更高温度 T_2 下烧结,方程(4-50)也是适用的。在某一孕育期 t_a 之后,烧结速率达到一个新的最大值,然后再依照方程(4-50)减小,见图 4-48。

除晶粒长大之外,烧结的基本机制是空位由凸状气孔表面通过晶粒的晶格向晶界的输运,在晶界处空位沉积下来,见图 4-49。在堆外烧结条件下,这些空位必定是由热激活产生的,也由热激活而迁移。同样,第二个过程——晶粒长大也是通过热激活的空位扩散





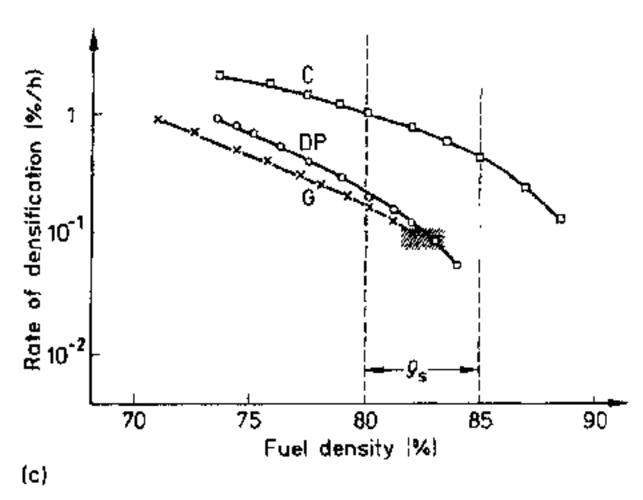


图 4-48　现有的第二阶段烧结动力学的三种曲线：(a)密度 $\rho(t)$ 与时间关系，C 指常规粉末压制，DP 指直接压制，注意 $\rho(t)$ 的差别；(b)两种温度下气孔率减小速率 $\mathrm{d}p(t)/\mathrm{d}t$ 与时间 t 的关系的图示，t_{a1} 和 t_{a2} 为孕育时间　　温度升高后、达到致密化速率的新的最大值之前所历时间；(c)三种制造工艺的致密化速率 $\mathrm{d}\rho(t)/\mathrm{d}t$ 与即时密度 ρ 的关系，C 指常规工艺（T_{st}=1993K），DP 指直接压制（T_{st}=2023K），G 指压制团粒（T_{st}=2073K）

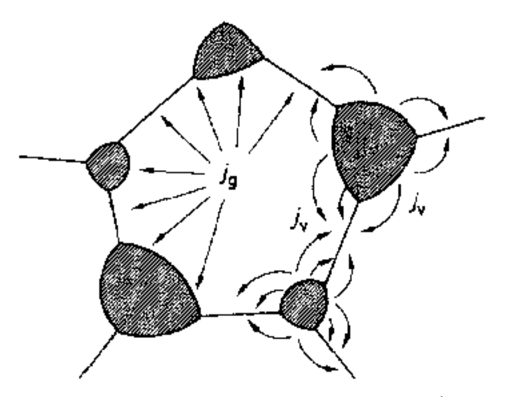


图 4-49　按照在常规阶段Ⅱ烧结中气孔收缩的主要基本机制，空位由气孔表面到晶界的通量 j_v；堆内寿期初在一个孕育时间 τ_g 之后，j_v 受扰于裂变气体原子的稳态通量 j_g，见 4.6.3.1 节

而起作用。

在这些原理的基础上，研究了由细粉、粗颗粒的以及由碳-热反应得到多孔反应产物直接压块制备的生坯芯块的烧结。结果得到热稳定性极不同的混合型碳化物和氮化物多孔芯块（Richter 和 Blank，1989）。对于一种给定材料，气孔率的稳定性以下面三个参数来表征：

(1) p_0：烧结结束时的最终气孔率；

(2) $\mathrm{d}p_0/\mathrm{d}t$：$p_0$ 时的气孔变化速率；

(3) T_{st}：烧结温度。

• p. 300 •

对于一个特定的芯块气孔率 p_0，假如结构要具有抗堆内致密化所需要的稳定性，其它两个参数就须要大于一定的限值。

(C) 开气孔和闭气孔在核燃料性能中的作用

具有 15%或 20%气孔率的一个真实芯块结构的定量描述，只能通过这种芯块截面上的定量图象分析完成。这时，"气孔"是通过一种互相连接的通道体系而形成的平截面。当观察气孔率≤10%的结构时，必定用具有特色的直方图来说明所得到的闭气孔尺寸分布的差别。在具有 15% −20%气孔率的结构中，平均的通道长度 l_{ch}、通道直径 d_{ch}和晶粒尺寸 G_d可用来表示结构特征，见 4.6.3.2(B)节。

如果通道长度 l_{ch}与通道直径 d_{ch}之比为

• p. 301 •

$$\frac{l_{ch}}{d_{ch}} \geqslant 10 \tag{4-51}$$

则第二阶段烧结状态下的互相连接的气孔通道体系结构在该阶段结束时就成为不稳定的，并且这些通道断裂为许多独立的闭气孔串。该过程始自大约12%总气孔率和结束于大约8%总气孔率时。图4-50图示出一个完全敞开的气孔系统向一个完全闭合的气孔系统的转变。当然，$p_0>10\%$时总是会存在小量的闭气孔率，该图中阴影线示出$p_0>12\%$时的这种情况。对裂变气体肿胀和释放来说，阴影线区把开气孔率占优势的状态与完全闭气孔率状态分隔开来是第一位重要的。总气孔率≤8%时，不管气孔是晶内的还是晶间的，它们将收集晶粒周围释放出的所有气体并将在辐照开始时(BOL)的一个短孕育期后对肿胀作出贡献。只有当晶间气孔成为排气孔，即当它与已产生的足够的晶界气泡再互相连接起来时，它们将不再对肿胀率作出贡献并且其中的气体将释放到燃料棒的裂变气体空腔中去。

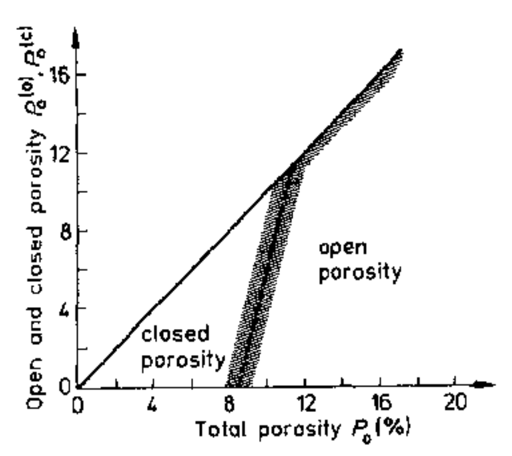


图4-50　总气孔率p_0的变化：由开气孔率占优势的$p_0^{(o)}$(在≳12%处)，到完全的闭气孔率$p_0^{(c)}$(在≲8%处)；图示的是常规制造的燃料，也见4.4.7.2(D)节。$p_0>12\%$时的阴影线指出一个$p_0^{(c)}$小量

相反，$p_0\geqslant12\%$时存在着一个可观的晶粒表面积，它们构成互相连接的通道系统的壁面，由这种自由晶粒表面释放出的任何气体将不对裂变气体肿胀作出贡献。这样，规定用于高燃耗的碳化物和氮化物燃料中，极重要的就是第二阶段的制造气孔率，特别是芯块外区部分的制造气孔率，直至燃料棒寿期末(EOL)保持稳定和有利于气体释放与补偿微观肿胀M。

(D) 堆内致密化

如果最终制造阶段中在T_s温度下烧结结束时的速率dp_0/dt仍是一个相当高的值，这就意味着，对于致密化来讲一个显著的驱动力(气孔表面的平均正的曲率)可继续利用。这将又一次再激活辐照中发热的燃料芯块。

• p.302 •

4.4.3.4节中讨论过碳化物和氮化物的点缺陷能和特别是空位生成和迁移能，也见表4-16。对工程用纯碳化物和氮化物，已经指出，由于金属杂质-空位的相互作用，生成焓ΔH_f^v减至$\Delta H_f^i\approx0.61\Delta H_m^v$；相反，金属则是$\Delta H_f^v\approx\Delta H_m^v$。如果把参数$p_0$，$dp_0/dt$和$T_s$作为表征的多孔体，在反应堆中受到温度为$T_{io}<T_s$时的裂变速率$dF/dt$使用，则空位的生成就是由裂变率造成的，而不是由空位和杂质的热离解作用，方程(4-44)就是可靠的。堆外烧结结束时，热激活对dp_0/dt的贡献是

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_f^i+\Delta H_m^v}{RT_{si}}\right)$$

在堆内，现在无需由热激活提供空位就得到同样的贡献。这意味着，上面的堆外激活项现在就代之以等量项

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_m^v}{RT_{io}}\right)$$

其中，$T_{io}<T_{si}$，现使两激活项相等，则堆内温度有

$$T_{io} = c_{irr} T_{si} \tag{4-52a}$$

其中，

$$c_{irr} = \frac{\Delta H_m^v}{\Delta H_f^v + \Delta H_m^v} \approx 0.61 \tag{4-52b}$$

结果，堆内温度 $T_{io} \approx 0.61 T_{si}$ 足以达到像堆外烧结温度 T_{si} 下的相同致密化速率。这样，堆外烧结温度 $T_{si} = 2023\text{K}$ 就降至堆内的 $T_{io} \approx 1230\text{K}$。这与 Matzke 关于碳化物堆内烧结中 1173K 时的扩散观察结果相当好地一致，见 Matzke 和 Routbort(1975)论文的附录。

这意味着，堆内致密化是不可避免的，除非堆外烧结(制造)结束时的烧结机制方面的驱动力已经足够低而不发生进一步的致密化，见 4.3.3 节。

4.5.3.2 点缺陷与位错网络

由图 4-46 的裂变剂量 $F \approx 10^{18}$ 裂变/cm^3 的情况开始，当点缺陷团转变为位错环时，这些间隙原子环将随裂变剂量的增加而长大。

如果在约 370K 下的裂变剂量增至 $10^{19}/cm^3$ 以上，间隙原子环最终将相互作用。这样，一个空间的位错网络扩展。Whaphan 和 Sheldon(1965)研究了 UO_2 中的这类扩展。同样的情形也发生在碳化物和氮化物中。在低于约 670K 温度下，在所有核陶瓷燃料中实际上空位是不移动的，所以，在位错网络分布区间空位浓度 c_v 将增长。在更高温度和剂量下，出现第二群空位环。它们也长大和相互作用，并最终与已经存在的位错网络合并。当温度 $T < 0.5 T_m$ 时，只要不发生迅速的缺陷退火，随着燃耗增长位错密度将增大。在 940—1300K 温度范围，系统地研究了直至 11at.%燃耗的 Na 结合的碳化物的这种行为(见图 4-51)，对直至 5at.%燃耗的 He 结合的碳化物也进行了研究。在 He 结合的碳化物中，除了位错外还观察到一种针状缺陷结构(Ray 和 Blank，1984)。如无其它尾闾存在时，位错网络能作为由裂变峰产生的极大部分局部脉动点缺陷流的一种尾闾系统。

· p. 303 ·

然而，如果局部存在其它和更强有力的空位尾闾，例如大的 Xe，Cs 还有 Kr 裂变产物原子(或作为单原子，或在生成的气泡中)，由裂变率产生之空位将主要不在位错处消失或不是通过与间隙原子直接再结合而消失。它们对裂变气体动力学和裂变气体肿胀将多少有些贡献。这就是图 4-51 中位错密度随燃耗增长得相当缓慢的原因。在寿期初，当没有或极少裂变气体存在时，裂变峰产生的空位尾闾将是晶界，以支持堆内致密化机制。事实上，恰恰是裂变气体原子通过对裂变率产生的空位流的分流而中止这种致密化机制的，见 4.6.3.1 节。

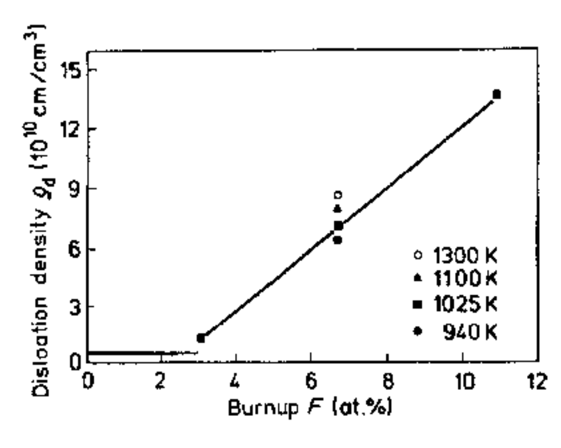


图 4-51 在 940—1300K 温度下，混合型碳化物燃料的位错密度随燃耗的增大(Ray 和 Blank，1984)

4.5.3.3 辐照蠕变和应力弛豫

当在 4.4.6.1(B)节讨论运行应力时，假定温度 $T \leqslant 0.5 T_m$ 下的热弹性应力的弛豫是由辐照蠕变产生的。环绕由于快速温

度变化而脱离平衡的裂变气体泡的局部应力属于同一范畴。主要由 Dienst 及其合作者和 Clough 分别研究了辐照蠕变，前者在压应力情况下使用一种专门的辐照测量装置对碳化物和氮化物进行了研究，后者在弯曲应力及给定裂变率与温度低于 $0.5T_m$ 情况下对碳化物进行了研究，见表 4-31。变形率 $d\epsilon/dt$ 正比于 σ 和 dF/dt：

表 4-31　碳化物和 UN 燃料的辐照蠕变

A_c $\left(10^{-21}\frac{cm^3 s}{h \cdot MPa \cdot f}\right)$	燃料	温度范围 (K)	燃耗 (at%)	dF/dt $(cm^{-3} \cdot s^{-1})$	气孔率 (%)	应力范围 (MPa)	应力类型	参考文献
~0.2	UN	970—1170		3.6×10^{13}	4[a]	20	压缩	(1)
0.42	UC	720—1070		7×10^{12}		34	弯曲	(2)
3.0	MC	770—1020	0—10		15	10—40	压缩	(3)
1.37	MC	770—990	0—9	$1-1.5\times10^{14}$	5	2—50	压缩	(4)
~0.2	MC				0		压缩	(5)

[a]标准值；[b]参考文献：(1) Brucklacher 和 Dienst (1972)，(2) Dienst (1984)，(3) Clough (1974)，(4) Müller-Lyda 和 Dienst (1980)，(5)由(3)及(4)数据外推至气孔率 $p=0$.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A_c \sigma \frac{dF}{dt} \tag{4-53}$$

机制基本上包括由裂变率产生的点缺陷(晶格空位和间隙原子)的应力偏移扩散。在相关的堆外机制里，即 Nabarro-Herring 蠕变，点缺陷只有热激活的空位。

在最初的 1.8at%燃耗时，观察到具有 15%初始气孔率的混合型碳化物中有 3.4%的堆内致密化(Dienst，1984)。这意味着，在表 4-31 中给出的定值 A_c，由于这种后果事实上是属于约 88.4%燃料密度的。用 95%密度的 A_c 值线性外推至 100%密度的 A_c 值，则给出 $A_c \approx 0.2\times10^{-21}$。即使该值很不可靠的话，应预料到，100%密度的 MC 应有一个低于表 4-31 中给出的 95%密度材料的 A_c 值。

对于因辐照蠕变所致的热弹性应力场的弛豫，可以通过使辐照引起的蠕变应变等于根据 Hooke 定律的弹性应变来估计弛豫时间 τ_{rel}。对于非轴向的应力场，须用当量应变。这就给出

$$\tau_{rel} = \frac{f_{rel}}{E A_c dF/dt} \tag{4-54}$$

式中，f_{rel}是量级为 1 的数字因子，E 为杨氏模量，A_c 可取自表 4-31。

• p. 304 •

Müller-Lyda 和 Dienst(1980)在 95%密度碳化物上观测到的一个弛豫时间实验值为 $\tau_{rel} \approx 130h$。把方程(4-54)应用于本实验，给出 $\tau_{rel} = f_{rel} \times 35.1h$ 或者 $\tau_{rel} = f_{rel} \times 240h$，这取决于 A_c 使用 1.37×10^{-21}值还是 0.2×10^{-21}值。

在裂变气体气泡周围的弛豫中[见下面 4.5.3.4(C)节]，应该采用外推至 100%密度材料的辐照蠕变常数。

在包壳约束情况下由结构区Ⅳ的燃料气孔补偿微观肿胀 $M=\mu+\phi$ 的机制并非指辐照引起的蠕变，这将在 4.6.3. 节中处理。

4.5.3.4　碳化物和氮化物中单个裂变气体气泡的性质

(A) MX 型燃料中裂变气体气泡的分类学

为使 MX 型燃料的裂变气体行为复杂性有一定顺序，将在下述两方面处理裂变气体气泡：(i)单独气泡的性质；(ii)它们在三种不同性质的气泡族 P_1，P_2 和 P_3 中的存在。这三族和转变的 P_2^x 及 P_3^x 列于表 4-32，表中示出它们的某些性质，如气泡尺寸范围、密度、肿胀贡献等。这些气泡族的定义与性质在 4.5.4 节裂变气体肿胀的内容中予以更详细地讨论。表 4-32 使用的结构区Ⅲ和Ⅳ的定义可见表 4-34。

• p. 305 •

表 4-32　碳化物燃料的结构区Ⅲ和Ⅳ中的气泡族及其性质

结构区	族	气泡直径 (nm)	气泡密度 (cm^{-3})	$\frac{\Delta V}{V}$	% (%)	气体含量 (%)
Ⅳ	单气体原子		c_g	$\Omega_g \cdot c_g$		50—80
	P_1	1—30	$\sim 2\times 10^{15}$	μ_1	≤0.5	2—5
	P_3	30—100		μ_3	≤2	
	P_3^x	50—200		μ_3^x	≤4	
	P_2	30—350	$\sim 10^{14}$	μ_2	≤7	~15
Ⅲ	单气体原子		c_g	$\Omega_g \cdot c_g$		
	P_1	2—35	$<10^{15}$	μ_1	~0.5	~5
	P_2^f	40—450	$<10^{13}$	μ_2^f	>7	>15
	P_3^s	$250—10^3$		μ_3^s		

定性来讲，对氮化物也存在一个相应的图表。必须预料得到它们的一些差别，然而还未由实验定量化。如果没有详细的氮化物分析数据可用，为了把碳化物裂变气体数据对温度的依赖变换为氮化物的，我们可以再用简化的温度标尺作为初步近似，见图 4-47。

(B) 气泡族 P_1 的成核和生长

金属导体合金和 MX 型燃料中裂变气体动力学的分析的基础，对小气泡族 P_1 来说，实际上是一个逼真的稳态生长模型。

在给出这样一种模型的表述之前，有必要说明关于气泡迁移方面的情况。直到大约 1980 年，对于三种陶瓷燃料 UO_2，UC 和 UN 在正常运行工况的温度梯度下，裂变气体泡是否能迁移的问题存有争议。对此问题的肯定回答对于这些燃料的裂变气体动力学的阐述是一种强烈的冲击。

对辐照过的 UO_2 的分析(Turnbull，1971，1976；Baker，1978)以及 Ray 于 80 年代对辐照过的碳化物燃料的分析清楚地表明，在直至 $0.6T_m$ 温度下陶瓷核燃料中的裂变气体泡是不动的。仅仅在假想事故工况——非正常工况下，当 $T>0.6T_m$ 时，在 UO_2 中气泡迁移才会开始(Nixon 和 MacInnes，1981；也见 Matzke 等，1984)。

进入一个气泡的气体原子流取决于经由基体中俘获体积 V_1 的气泡密度 N_1，由此，气泡可以拖曳它的气体原子：

$$V_1 = \frac{1}{N_1} \approx \frac{4\pi r_c^3}{3} \tag{4-55a}$$

式中，r_c 为俘获体积半径。

当辐照 t_0 时间后达到一个临界的气体浓度 $c_0(T)$ 时，在无其它缺陷的燃料基体中将

产生出均匀成核的气泡核密度 N_1^*。对于稳态工况下这些气泡核的生长，为使稳态生长定律是可靠的，必须建立起围绕每个气泡核的裂变气体浓度梯度，因此将需要一个孕育时间 τ_1。已知道这种理想的成核与生长条件相当接近于金属燃料中寿期初的情形(Blank 等，1980)。

扩散方程为

$$D_g \Delta c(r) + \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} = 0, \quad r_0 \leqslant r \leqslant r_c \tag{4-55b}$$

式中，r_0 为气泡半径，$\mathrm{d}g/\mathrm{d}t$ 为气体原子产生率。关于方程(4-55b)的必要边界条件和用方程(4-45)参数 b_r 解方程方面的考虑，导出下述关于孕育时间 τ_1、气泡密度 N_1^* 和气泡生长率 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ 的表达式，$\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ 是单位时间内进入气泡的气体原子数 m。

$$\tau_1 = \frac{3}{5} r_c^2 \frac{1}{6D_g} \tag{4-56a}$$

利用 $r_n = r_n(m_n)$，r_n 为稳定核的半径，m_n 为其中的气体原子数，和利用 $k \approx 3$ 的参数值，N_1^* 表达式为

$$N_1^* = \frac{k\mathrm{d}g/\mathrm{d}t}{2(k-1)4\pi r_n D_g} \cdot \left\{ \left[\frac{(k-1)16\pi r_n D_g}{k^2 m_n \mathrm{d}g/\mathrm{d}t} + \left(\frac{b_r}{\mathrm{d}g/\mathrm{d}t} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{b_r}{\mathrm{d}g/\mathrm{d}t} \right\} \tag{4-56b}$$

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = 4\pi D_g r_0 f_1 t' \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} - m(4\pi D_g r_0 f_1 N_1 + b_r) \tag{4-56c}$$

式中，$t' = t_0 + \tau_1 + t$，$f_1 = f(r_0/r_c)$。

· p. 306 ·

针对几个再溶解参数值 b_r，图 4-52 示出作为温度函数的碳化物燃料的 N_1^* 计算值。对这些气泡密度的知识是感兴趣的，因为它们规定了气泡密度的上限值，低于此上限值时将维持非均匀成核的气泡密度。

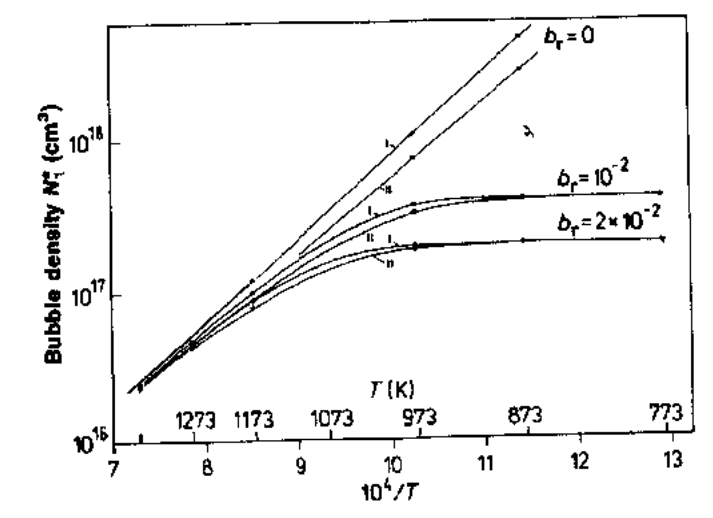


图 4-52 对于均匀成核情况，计算出的作为温度函数的气泡密度。注意：在 $T<1150$K 下 N_1^* 对再溶解参数 b_r 的强烈依赖。三组曲线上分别示出其 b_r 值为 0，10^{-3}和 2×10^{-2}[1]。对每种 b_r 值的曲线标以 Ⅰ 和 Ⅱ，是表示因取不同 Q 值 188kJ/mol，210kJ/mol 和 D_{0g}值差 6.3 倍而使气体扩散系数 D_g 变化的结果

1) 图中 $b_r = 10^{-2}$值与图题注出值 $b_r = 10^{-3}$不符。——译者注

该模型与 Hudson(1967)的结果符合良好，他的结果是：690K 时，α-U 在 0.15at%燃耗后的 $N_1^* \leqslant 10^{16}\text{cm}^{-3}$(Blank 等，1980)。图 4-52 表明，如所预料，低温下气泡密度受限于再溶解参数 b_r。这里的气泡密度在辐照初期有其最大值，因此不会进一步增大，而是随燃耗增长而减小。

在陶瓷燃料中遇不到均匀成核情况。这意味着气泡密度是较低的并对此得到了实验支持，这种实验支持来自直至 11at%燃耗范围的 Na 结合的碳化物、还有氮化物燃料的透射电子显微镜(TEM)研究结果(Ray 和 Blank，1984，1986)。表 4-32 中三种气泡族好像有各自不同的成核地点，并且与低燃耗金属燃料中观察到的均匀成核密度相比，这些气泡族的气泡密度要低不同的量级。

气泡族 P_1 一般在位错网络处成核。当位错密度随燃耗增长变得较大时(见图 4-51)，新气泡成核和 N_1 也缓慢增大。还有，对于非均匀成核(如同均匀成核情况那样)，稳定的气泡核只能存在于晶格中已达到某一临界气体浓度的情况下。现在就确定了稳定气泡的密度 N_1 与裂变气体再溶解无关和孕育时间 t_0 可以表达为

• p. 307 •

$$t_0 = (4\pi D_g r_n N_1)^{-1} \tag{4-57}$$

该 t_0 大于具有气泡核半径 r_n 的均匀成核情况下的值。

要由方程(4-56c)计算作为时间函数的气泡半径 $r_0(t)$，就必须把气泡中的气体原子数 m 与气泡半径，即其体积联系起来。

开始当 $r_0 = r_n$(气泡核半径)时，气泡中气体压力与 m 无关，因为每个气体原子获取多于气体定律所要求的空位。因此，给出气泡体积为

$$v = m\eta\Omega_{MX} \tag{4-58a}$$

式中，η 为每个气体原子的晶格空位数。对于 $r_0 \geqslant 6\text{nm}$，v 由范德瓦耳斯定律确定：

$$p(v - m\delta_w) = mkT \tag{4-58b}$$

式中，$\delta_w = 34\text{cm}^3/\text{L}$ 为对高压修正后的范德瓦耳斯常数。在确定了 t_0、τ_1，r_n 和 N_1^* 或 N_1(对于非均匀成核情况)之后，以方程(4-58a)或(4-58b)代入(4-56c)，则该方程即可数值积分出来。图 4-53 示出各种温度下计算得出的气泡生长定律 $r_0(t)$。这里使用了各温度下的方程(4-58a、b)和图 4-52 中的均匀气泡密度。

当以取自表 4-32 气泡族 P_1 的较低实验值 N_1 替代 N_1^* 时，气泡生长快约一倍，因为其俘获体积的较大半径 r_c 与在 MC 及 MN 中观测到的气泡尺寸相符。利用这个结果，可以认为该模型就描述了“金属导体型燃料——MX 和合金中的标准生长机制”。现在，不得不解释更大的气泡族 P_2，P_2^* 以及 P_3，P_3^* 是依照什么机制生长的。

4.5.3.5 气泡族 P_2 和 P_3 的生长动力学

• p. 308 •

表 4-32 指出，气泡族 P_2 和 P_3 比 P_1 的气泡较大(生长较快)；此外，P_2 和 P_3 分别改变它们的生长定律，变为还要更快的 P_2^* 和 P_3^* 的生长。这些转变体现在分别遵循良好定义的曲线 $T_2^*(F)$ 和 $T_3^*(F)$，即 T-F 图中，如图 4-54 所示。由表 4-32 我们能够得出的结论是，P_2 和 P_3 的较快生长在于它们的密度较低和按着方程(4-55b)它们的俘获体积较大这样的事实。然而，这还不足以说明此问题，因为它们的气体原子还必须比 P_1 情况下更快地

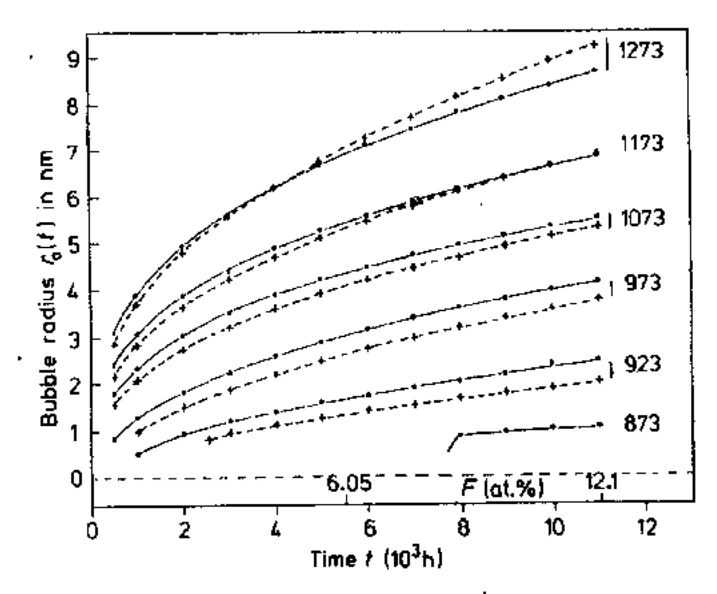


图 4-53　各种温度下的气泡生长定律。各温度下，气泡密度相应于图 4-52 中之一种。虚线所示曲线：气泡体积自动地按范德瓦耳斯定律调整。实线所示曲线：每个沉淀下来的气体原子带入气泡中以一个确定的晶格空位数

迁移到气泡中去。如前节所述，明确地排除了把气泡迁移作为气泡尺寸增大的一种机制。以前错误地假定为，气泡迁移是 MX 型燃料的一种重要机制以及据此得出的气泡生长模型(Ronchi，1979 等；Blank 等，1981)。

出于下面所见到的理由，将首先讨论晶界气泡族 P_3 的行为。

(A) 晶界气泡 P_3 的成核和生长

在所有三种燃料——合金、氧化物和 MX 型燃料中，晶界均作为很有效的成核地点。通常，在陶瓷燃料的金相图片上，在能观测到晶内气泡之前就能查出晶界气泡，P_3 明显地不同于 P_1 和 P_2。然而，晶界(晶粒表面)气泡与气泡族 P_2 有实际上的相似性。晶粒边缘的气泡构成 P_3 的一个特殊亚族并服从适用于 4.5.3.1 节所述的烧结气孔的规律。晶粒表面气泡至少部分成核，也在固态沉淀物处成核，这类沉淀物可以是如 M_2C_3 这样的第二相或者裂变产物。

· p. 309 ·

(i) 低于转变曲线 $T_3^*(F)$ 的生长动力学。在等温稳态条件下 P_1 族气泡的"标准生长机制"是进入一个半径 r_0 的气泡的气体原子流 $j_g(r_0)$：

$$j_g(r_0) = D_g \,\mathrm{grad} c_g(r_0) \tag{4-59}$$

式中，D_g 为晶格气体扩散系数，grad $c_g(r_0)$ 为在气泡表面处的气体原子浓度梯度。一个晶界气泡近似地由两个半球形帽罩组成，它们按照方程(4-59)由其各自晶粒吸取裂变气体原子。另外，未被气泡所遮住的晶界表面部分将作为更多的气体原子脱离两个相邻晶粒的一种尾闾。这些气体原子在晶界之中将易于迁移到气泡中去，这就提供一个附加的气体原子流

$$j_g^{gb}(r_0) = D_g^{gb} \,\mathrm{grad} c_{gb}(r_0) \tag{4-60}$$

式中，D_g^{gb} 为晶界气体扩散系数。它将比方程(4-59)的晶格气体扩散系数 D_g 大些。

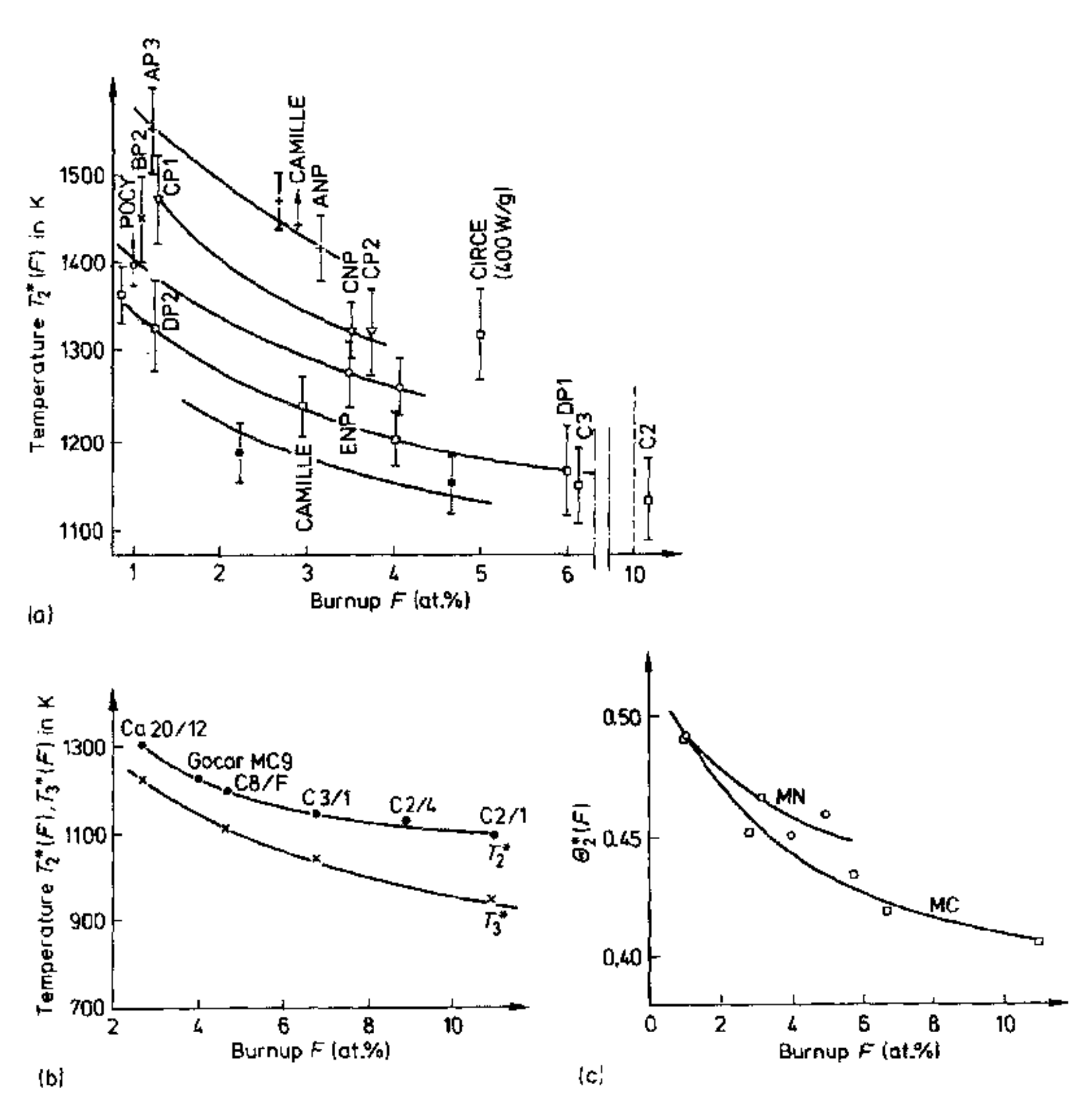
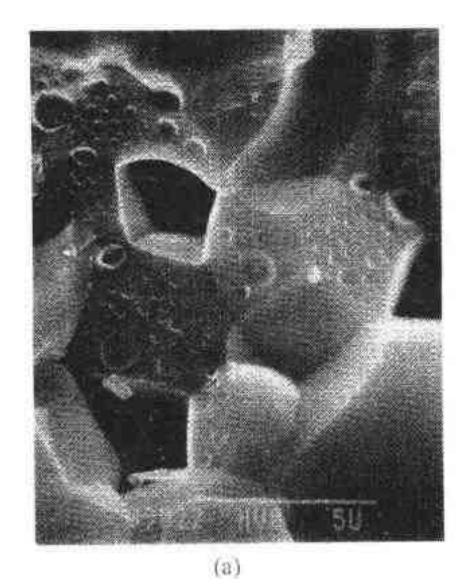


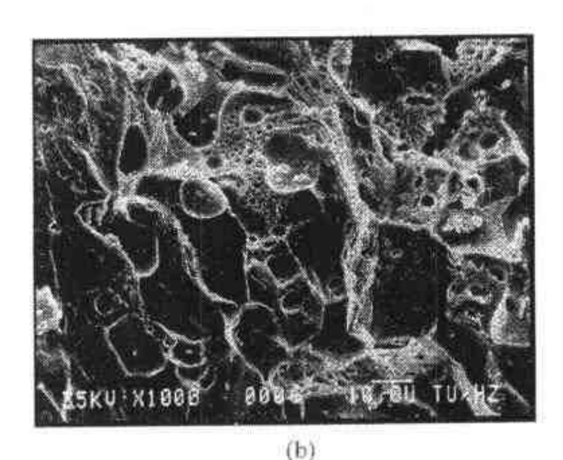
图 4-54 (a)临界温度曲线 $T_2^*(F)$随燃料成分的变化，燃料成分范围由包括MC和M(C,N)在内的M(C,O)到MN(Ronchi等，1984b)。图中含有来自Na结合的($\sigma_{hc}=0$)和He结合的($\sigma_{hc}<0$)的MX型燃料。(b)在Na结合的碳化物燃料($\sigma_{hc}=0$)中，关于晶内气泡族P_2和晶界气泡族P_3的曲线$T_2^*(F)$和$T_3^*(F)$(Ray和Blank,1986)。(c)在一个公用温度标尺$\theta_2^*T_2^*/T_m$下的碳化物和氮化物燃料的$T_2^*(F)$曲线。寿期初，两条曲线重合，但随燃耗增长氮化物曲线高出碳化物曲线

(ii) 沿着和高于转变曲线$T_3^*(F)$的生长机制。

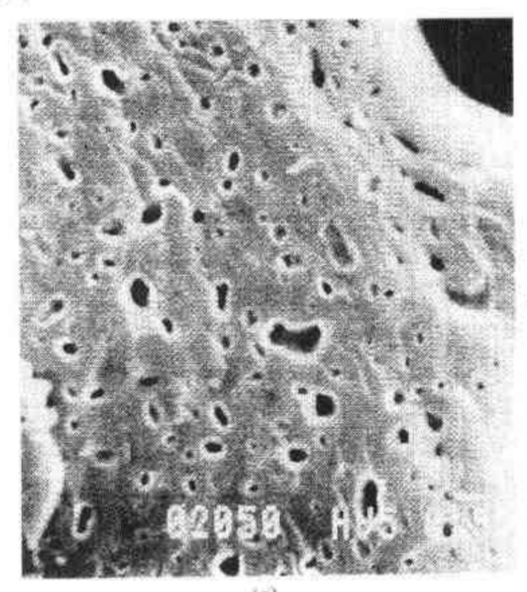
对于晶粒表面气泡，该机制的存在首先是在辐照过的UO_2的破断处晶界上用扫描电子显微镜(SEM)观测到的(Reynolds和Bannister,1970)。如果晶界表面气泡以足够的浓度存在，它们就使晶界的机械强度减弱，因此当这种辐照过的UO_2芯块破裂时，晶粒表面就暴露出来了。晶界表面显示出：(a)晶界表面气泡的帽罩；(b) 当接近转变曲线$T_3^*(F)$时，出现相邻气泡因生长而相碰和结合现象。显然，在只有单个晶界表面气泡存在时和相邻气泡因相碰或由一个短的连通通道的扩展而开始结合时，在这两种情况下必须更换生长动力学。图 4-55(a)、(b)分别示出辐照过的氮化物和碳化物燃料中单个的和相互连通



(a)



(b)



(c)

图 4-55　辐照过的 MN 和 MC 破裂表面的扫描电子显微图，示出晶界气泡和基体内气泡。(a)0.5at%燃耗下的氮化物，晶间破裂。所有晶界气泡都是单个的。(b)5at%燃耗下的 He 结合的碳化物，混合的穿晶-晶间破裂。晶界气泡开始扩展为"哑铃"形。(c)11at%燃耗下的 Na 结合的碳化物，穿晶破裂表面示出燃料基体中的哑铃形气泡

的晶界气泡。值得注意的是，非常零散的非平衡相互连通气泡的组态能够在堆内长期幸存下来。

(B) 气泡族 P_2 的性质

如晶界气泡的情况那样，必须分别讨论低于、沿着和超出转变曲线时的 P_2 气泡的行为。

(i) 低于曲线 $T_2^*(F)$时 P_2 气泡的成核和生长。现在还不能决定，是把 P_2 气泡在第二相颗粒(如 M_2C_3、位错结点和金属沉积物)上的成核与 P_1 气泡区别开来，还是 P_2 气泡总是由最大的 P_1 气泡生长而来。比较 P_1 和 P_2 气泡间可能的环境差别的实验迹象表明，除

了与大的碳化物沉积物相关的那些 P_2 气泡外，这两类气泡往往恰好都位于位错处或位错网络中。因此，气泡和位错间的可能相互作用不会是 P_1 和 P_2 气泡之间差别的原因。所以，由于气体原子尺寸大，不像是沿位错核心的管道扩散。

· p. 310 ·

在碳化物中，P_2 气泡通常与两类沉淀物之一相关：或者气泡附在大的 M_2C_3 颗粒上，或者气泡含一个小的金属沉淀物。

低于转变曲线 $T_2^*(F)$ 时，对于强调 P_2 气泡生长的机制甚于强调 P_1 气泡标准生长机制来说，目前三种假说好像是可能的：

(1) 如果气泡直径长大到某一限值，比如说 25nm 以上时，方程(4-45)的再溶解参数 b_r 就失去其作用。这意味着，最大的 P_1 气泡族会自动地变为 P_2 气泡族。一定的实验显示，这种情况是偶然碰到的，见 4.5.4 节。

(2) 迁移着的裂变气体与固态裂变产物原子之间的协同相互作用导致气态和固态沉淀物的联合迁移和生长。

(3) 固态和气态裂变原子按相同通道各自迁移到 P_2 气泡中。

· p. 311 ·

这样，对低于曲线 $T_2^*(F)$ 时，就不能排除掉几种机制是增强 P_2 气泡生长的原因。

(ii) 沿曲线 $T_2^*(F)$ 时 P_2 气泡生长机制的转变。只有在以足够高分辨率的扫描电子显微镜研究碳化物燃料的穿晶破裂表面后，才能证实这个机制(Ray 和 Blank，1986)，见图 4-55c。也完全类似于晶界表面 P_3 气泡，最靠近的 P_2 族气泡一同生长而生成“哑铃”。最初，这个结果是完全未料到的，虽然当与此前已知的晶粒表面气泡性质比较时这个结果是很可以理解的。事实上，当这种转变曲线首次提出(Blank，1975b)后，也于当年提出了一个相当于“哑铃”生成(在两个靠紧的空间相邻气泡间应力引起的相互作用)的一个模型，作为大体上超出转变曲线时增强肿胀的一种机制。在转变曲线的第一个图中，分不出 P_2 和 P_3 气泡作用的明显差别，因为该曲线主要是基于碳化物横断面的光学分析方法得到的(Lambert 等，1971；Paris，1974)。

在正常运行工况下，特别是在 Na 结合的燃料中，一给定的燃料径向位置处的气泡是在不变的温度下生长的。这意味着，图 4-54 的 T-F 图中曲线 $T_i^*(F)$ 随着燃耗(时间)增长其水平段部分相互靠近。在达到这些曲线之前气泡 P_2 和 P_3 开始生成“哑铃”，而当它们相遇时生成过程近于结束(Blank 等，1983)。P_2 气泡“哑铃”的分析表明(见图 4-56)，当进入更高温度时由于图 4-56 所示的纵横比 a/b 对温度的依赖而缓慢地呈现球形形状。

下面 4.5.4.5 节将更详细地讨论图 4-54(b)的两种碳化物曲线的性质和分析表达式。在氧化物燃料中仅存曲线 $T_3^*(F)$，因为稳态运行工况下，由于裂变气体再溶解的强机制阻止较大穿晶的 P_2 气泡生长并使这类气泡族消失，曲线 $T_2^*(F)$ 就被删除了。

4.5.4 MX 型燃料的裂变气体肿胀

4.5.4.1 裂变气体肿胀研究概要

先进燃料的裂变气体肿胀在工程上是首要的，因为它决定着这些燃料在动力堆中的运行限值。可是，迄今为止对基本机制的了解依然有限。为了在燃料棒性能程序中定量描述裂变气体肿胀，需要一定的这种机制方面的知识。只有当理解了机制的物理性质时，才

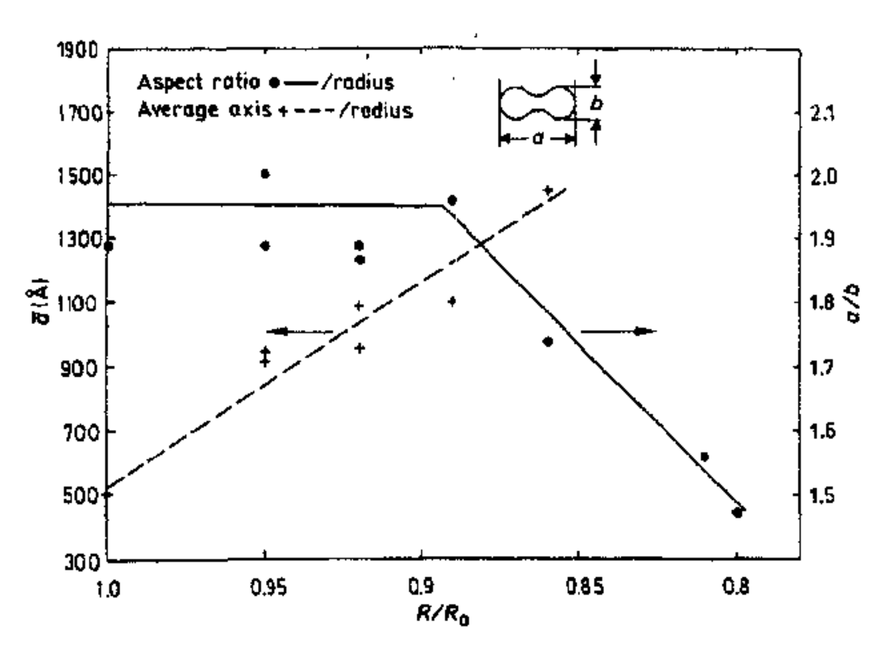


图 4-56　11.6at%燃耗后 Na 结合的 MC 燃料中的 P_2^*“哑铃”分析。“哑铃”轴的平均长度 $\bar{a}$ 随温度升高(相对的燃料半径减小)而增大,而纵横比 a/b 减小。这意味着“哑铃”随温度升高而缓慢地转变为大气泡 P_2^*

能恰当选定复杂机制的简化近似。这种理解的基础就是,借助于作为燃耗 F、温度 T 和包壳约束 σ_{hc} 函数的气泡族 P_1,P_2 和 P_3 的尺寸分布,对这些气泡族给予正确的描述。下面我们必须专注于 P_1 和 P_2,因为晶界气泡族 P_3 并不是专门属于 MX 型燃料的,并且关于 LWR 用 UO_2 晶界气泡已有大量文献,例如,Hargreaves 和 Collins(1976),Tucker(1978,1979),关于 FBR 用 MO_2 燃料也有这方面的大量文献。

• p. 312 •

早期,欲对气泡族建立起包罗众多已知实验事实的物理学模型的企图以失败告终,因为缺乏重要的实验详情。下面的讨论并不是导出一个理论模型,但这里使用 4.5.3.4 和 4.5.3.5 节中已讨论过的单个气泡的性质并将其与后面 4.5.4.2—4.5.4.4 节要讨论的气泡族 P_1 和 P_2 的性质相结合。这就补足了辐照过的 MX 型燃料结构的基本模式,如表 4-32 与表 4-34 所示。

由图 4-6 得出的结论是,正常运行工况下 MX 型燃料的相关温度范围是 $0.3T_m<T<0.6T_m$,因此讨论将限于该范围。在温度 $T<0.6T_m$ 下,实质上不把一个相当长时间考虑进去时,裂变气体肿胀的基本问题就是燃料晶格中三种类型缺陷体系间的相互作用,它随燃耗增长而缓慢变化。这些缺陷体系是:

(i) 晶格缺陷主要由位错和位错网络组成,位错网络由寿期初的初始缺陷串开始,经由位错环以及小的单个晶界而扩展;晶界也属于这一范畴。

(ii) 两类固态沉淀物:(a)MC 和 MN 中的第二相,前者如 M_2C_3,后者如 MO_2,它们已经存在于制造状态燃料中;(b)固态裂变产物相的沉淀,随着燃耗增长,它们的密度和尺寸缓慢生长。

(iii) 裂变气体泡形成三族 P_1,P_2 和 P_3。

这些类稳定的即缓慢变化的缺陷体系间的相互作用是通过下述途径提供的:(a)由于

在裂变率 dF/dt 的裂变峰下连续产生缺陷，通过位移而对本征与非本征点缺陷流起作用；(b)固态和气态沉淀物相互提供成核地点。

• p. 313 •

表 4-32 列出了三种气泡族并含有如气泡族 P_2 与 P_3 转变为 P_2^* 与 P_3^* 的"潜伏机制"。4.5.3.5 节中已给出了单独的 P_2 与 P_3 气泡的生长定律变化的物理学原因(通过相邻气泡的一同生长而生成"哑铃")。这种变化就是曲线 $T_2^*(F)$ 和 $T_3^*(F)$ 存在的原因。这种转变的结果是，P_2^* 和 P_3^* 对肿胀 μ_2^* 和 μ_3^* 的贡献具有更大的温度系数。依据 $\theta_i=\partial\mu_i/\partial T$，这就意味着 $\theta_i^*>\theta_i, i=2,3$。首先在快通量辐照后的碳化物、碳氮化物和氮化物燃料芯块的横断面的某一等温线上发现了 P_2 的转变。然后(不正确地)称之为"肿胀的临界温度"。观测到该肿胀临界温度与燃耗有关，因此得出所有 MX 型燃料的实验曲线 $T_2^*(F)$。这类燃料的该实验结果可以归纳如下：

• 在 T-F 图中，该曲线把下述两种燃料状态区分开来：曲线以下部分具有低裂变气体肿胀和低裂变气体释放；曲线以上部分具有高裂变气体肿胀和高裂变气体释放。

• 对各种 MX 型化合物，T-F 图中所研究的曲线的位置按 M(C,O)、MC、M(C,N)和 MN 的顺序而移至更高温度处，见图 4-54(a)。这就与这些化合物中金属与非金属自扩散速率降低的顺序严格地一致(Matzke 和 Ronchi，1977)，也见 4.4.3 节。这样，在一给定的温度区间，裂变气体肿胀率以 M(C,O)为最高，而 MN 最低。

• 只有 Na 结合的芯块燃料的曲线 $T_2^*(F)$，才能以适当的置信度在 T-F 图中被定位，因为只有在这种条件下才能以一定的可靠性计算出燃料中的径向温度场，只要在整个辐照期间 Na 结合是完好的，见图 4-54(b)。

• 对 He 结合的燃料，难于确定径向温度场和燃料半径间的相互关系，见 4.6.3 节。尽管如此，似乎是这样的逻辑：转变曲线 $T_2^*(F)$ 经少量修正后也必须适用于 He 结合的 MX 型燃料。事实上，根据图 4-54(a)所指出的各误差线情况，Na 结合与 He 结合燃料的结果能够以同一曲线表示出来。

• 为了一致地描述正常运行工况下 MX 型燃料的裂变气体肿胀，方便的作法是把随燃耗而变的 $T_2^*(F)$ 与依赖于温度的气泡族 P_2 的肿胀 $\mu_2(T,F)$ 以及表 4-32 中的其它气泡族 P_1、P_3 结合起来，见 4.5.4.5 节。

• p. 314 •

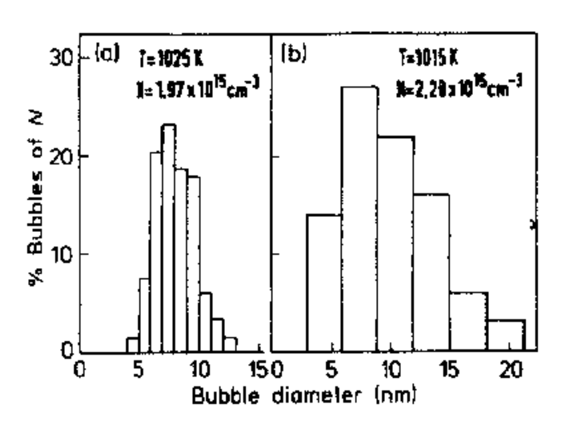
• 曲线 $T_3^*(F)$ 的存在并不仅仅是 MX 型燃料的性质。事实上，已建立了 LWR 用 UO_2 燃料的一条类似曲线。在这些氧化物燃料中，可测的作为燃耗函数的裂变气体释放服从一个类似的关系式，这是一个有力的开端，见 4.5.4.5 节。该曲线基本上相当于图 4-54(b)的碳化物曲线 $T_3^*(F)$。UO_2 燃料的该曲线在 T-F 图中的准确位置取决于燃料结构，即晶粒尺寸和制造气孔在晶界上的分布，还取决于在 LWR 热中子谱中因通量下凹所造成的径向燃耗分布。相反，快堆中沿燃料半径方向的燃耗是一样的。

4.5.4.2 气泡族的定义和性质

(A) 气泡族的定义

当使用透射电子显微镜(TEM)、电子显微镜复型(REM)或扫描电子显微镜(SEM)在燃料横截面的某一径向位置处分析一限定燃料体积 V_0 的裂变气体泡时，实验结果一般

以直方图形式表示尺寸分布，见图 4-57。一个直方图可以含一族、两族或多族尺寸的气泡。为了正确解释气泡的性质数据，必须给“族”下定义。下面 6 条准则能用于定义气泡属于哪一族：



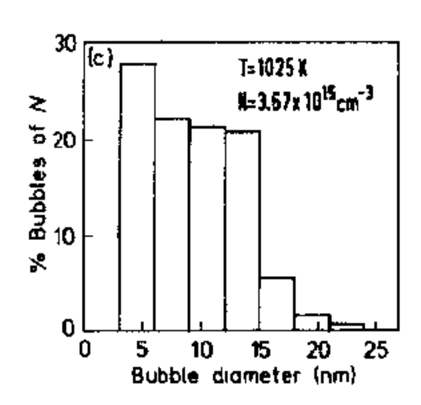


图 4-57　在 Na 结合的 MC 中，通过透射电子显微镜（TEM）分析所得到的在约 1025K 恒定温度时气泡尺寸分布 P_1 随燃耗的演变；(a) 3.1at%；(b)6.8at%；(c)11at%（详见文中）

(1) 想象一个气泡族存在于一个规定的燃料体积 V_0 中，V_0 应足够大以使其含有一个有代表性的燃料结构部分，即研究 P_1 或 P_2 时应含在一个晶粒内部和分析 P_3 时应含几个晶界。

(2) 体积 V_0 已经历了一个已知的辐照历史，其间 V_0 中存在某平均的裂变率和温度。

(3) 假定具有同种燃料和相同温度与辐照历史的同一根或任何其它燃料棒中的任何另外体积 V_{01}中，有着相同的气泡族。

(4) 一个纯 P_i 族只含在一给定时间 t' 附近的一个时间间隔 Δt 中成核的气泡，并且对所有气泡来讲生长定律基本上是相同的，虽然各气泡的生长率包括导致一种气泡尺寸分布的某一限定范围。例如，关于 P_1 就是俘获体积 V_1 的尺寸分布，见方程(4-55a)。然而，在 t' 时刻这些体积的尺寸分布将与后来时间 $t''\gg t'$ 时的不同，因为位错密度增长而网格尺寸缓慢减小的缘故，见图 4-51。

(5) 一种纯 Pi 族气泡的尺寸分布 $n_i(\phi)_{T,F}$ 有一种表示其特征的形状。这将或多或少地类似于一种对数的正态分布。

· p. 315 ·

(6) 在同一体积 V_0 中，能按两种途径出现不同族的气泡：

(a) 气泡成核开始时间的明显不同；

(b) 生长机制不同。

实验结果指出，事实上，在温度 $T<0.6T_m$ 时，两种可能性发生在 MX 型燃料的裂变气体动力学中。类型(a)在 P_1 族偶然遇到和类型(b)在 P_2 与 P_3 转变为 P_2^* 与 P_3^* 中偶然遇到。

一种气泡族的尺寸分布建立与成长的条件，是以燃耗 F、温度 T 和机械约束 σ_{hc}来表征的。对 Na 结合的燃料，方便地确定 σ_r 与 σ_{hc}为零。为建立一个详细的物理模型所需要的基本信息是气泡尺寸分布随 F,T 和 σ_h的变化知识，有以下一些方面：

(a) 在一个较大的燃耗范围 $0<F<F_{max}$内和以各种不变 T 与 σ_{hc}值运行的稳态工况

下分布的演变；

(b) 在一个有限的燃耗增量 ΔF 内，T 和 σ_{bc} 相当慢地变化；

(c) 在短的增量 ΔF 期间 T，σ_h 和 σ_{bc} 的快速变化。

(B) 性质

目前，关于 P_1 和 P_2 行为方面的相对完整的信息仅适用于 $\sigma_{bc}=0$ 的情况(a)。它来源于在 2.8at.%至 12at.%燃耗范围内 Na 结合的碳化物快通量辐照后的分析。对 Na 结合的氮化物燃料(它含相当大量的氧)，有一些 4at.%燃耗下有关 P_2 的信息。

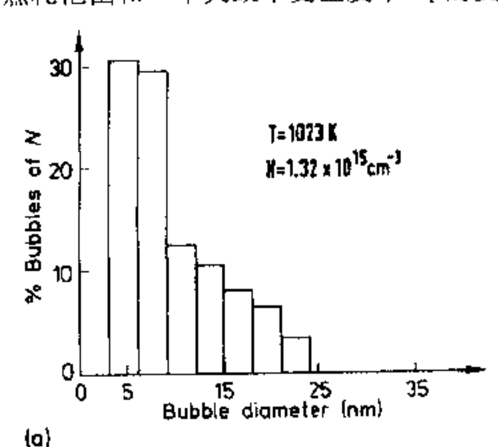
由辐照至 5at.%燃耗的 He 结合碳化物燃料棒得到了有关 P_1 和 P_2 的一些有限结果。在热通量中碳化物肿胀的容器辐照实验(GOCAR)系列的分析主要给出有关不同温度和低燃耗下 P_1 的信息。

像(b)和(c)所述的 T 或 σ_h 的缓慢和快速变化对气泡族的影响，显然仍未进行过研究。下述结果主要取自 Na 结合的碳化物辐照的分析(Blank 等，1983；Colin 等，1983；Ray 和 Blank，1984，1986)。

· p. 316 ·

用透射电子显微镜(TEM)在 Na 结合的 MC 中得到如图 4-57 和图 4-58 所示的 P_1 族气泡尺寸分布的变化，用电子显微镜复型(REM)得到图 4-59。图 4-57 证实了在一个大的燃耗范围和一个大致不变温度下 P_1 的变化。在 3.1at%(图 4-57a)和 6.8at.%(图 4-57b)之间分布的变化主要是由气泡生长造成的，即高截止点气泡尺寸增加；但是，低截止点谱密度增加表明在这一燃耗区间中也有直径 $\phi<6$nm 的新气泡成核。在图 4 57(c)中，在 11at%下后来成核的直径 $\phi<7$nm 气泡的较大贡献大大改变了图 4-57(a)与(b)中的分布。

图 4-58(a)与(b)示出在相同燃耗 8.9at.%下、分别于 1023K 和 1123K 时所产生的两种不同分布。较低温度下直径 $\phi<7$nm 气泡的较大



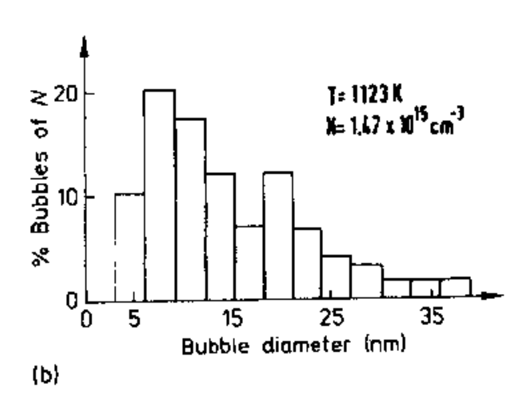


图 4-58 在相同燃耗 8.9at%和下述不同温度下两种 P_1 分布：(a)$T\approx1023$K；(b)$T\approx1123$K。文中解释(a)与(b)间的差别

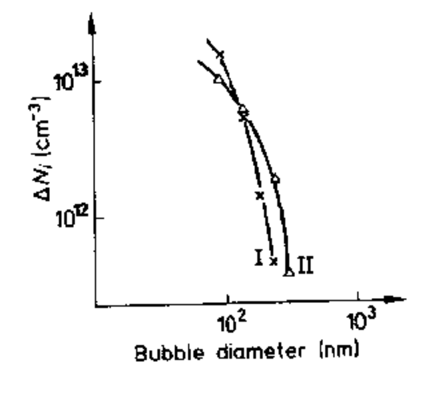


图 4-59 以 $\log\Delta N_i$-$\log\phi_i$ 表示的实验得出的 P_2 族气泡尺寸直方图的例子。曲线 $I(x)$ 低于 $T_2^*(F)$(1110K)，曲线 II(Δ)超出 $T_2^*(F)$(1185K)，$F=6.8$at%

贡献不得不又归因于大概在 $F>4$at.%时的辐照过程中于新位错处成核的气泡。

用电子显微镜复型(REM)所得到的 P_2 族气泡的实验分布，受到该技术对气泡直径 $\phi<35$nm 的有限分辨率之害。图 4-59 示出两个实验例子。曲线 I 示出 $\log\Delta N_i-\log\phi_i$ 图，给出图 4-54 低于曲线 $T_2^*(F)$ 的 P_2 族分布的右角情况。在这种表示方法中，它一般是一条具有不变斜率的直线，随着燃耗增长并还随着温度升高直线向右移动。曲线 II 属于当水平穿过曲线 $T_2^*(F)$ 后的 P_2^* 分布。由于"哑铃"生成，它膨胀到更大直径。由于电子显微镜复型方法的有限分辨率，"哑铃"主要像是较大气泡。电子显微镜复型方法的局限性以及透射电子显微镜所得 P_1 实验结果的分散，妨碍了明确地断定，随着燃耗增长最大的 P_1 气泡是否改变其所属族而成为较小截止尺寸下的 P_2 族成员。检查直方图图 4-58(b)和图 4-60，得出的结论是，前面的断定好像是可能的，因为最大的 P_1 气泡谱密度可有接近于在 P_2 族低截止尺寸下所要求的谱密度值。

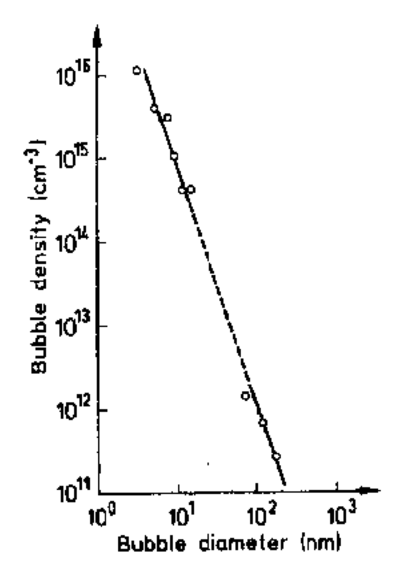


图 4-60　在一个共用图 $\log\Delta N_i$-$\log\phi_i$ 中画出的混合型氮化物于 $T=1360$K 和 $F=3$at.%下 P_1 与 P_2 气泡族。该燃耗下 MN 有 $T_2^*(F)\approx1430$K，即 P_1 和 P_2 均在曲线 $T_2^*(F)$ 下方演变(Ray，1983)

· p. 317 ·

4.5.4.3　气泡族的描述

包壳约束情况下演变出来的气泡尺寸实验分布，常规上以无应力情况的相同量来表征。事实上，由一个实验的气泡尺寸直方图来推断燃料的应力状态是不可能的。任何情况下，能从一个直方图评价下述各量：

$n_i(\phi_i)$：一个直方图形中的气泡尺寸分布；

N_i：P_i 族总的气泡密度；

μ_i：P_i 族的肿胀贡献；

G_i：P_i 族的气体含量。

这四个量间存在下述几个关系式：

$$N_i(F,T)=\int n_i(\phi_i)\mathrm{d}\phi_i \tag{4-61a}$$

$$\mu_i(F,T)=\frac{\pi}{6}\int n_i(\phi_i)\phi_i^3\mathrm{d}\phi_i \tag{4-61b}$$

$$G_i(F,T,\sigma)=\frac{\pi}{6\delta_W}\int n_i(\phi_i)\,\phi_i^3 g(\phi_i)\mathrm{d}\phi_i \tag{4-61c}$$

$$g(\phi_i)=\frac{2+(\alpha^*+B)\phi_i}{2+\alpha^*\phi_i} \tag{4-61d}$$

式中，

$$B=\frac{kT}{2\gamma_s\delta_w}$$

$$\alpha^* = \frac{\sigma_{hc}}{2\gamma_s} \tag{4-61e}$$

对于气泡尺寸的实验分布，应力 σ_{hc}在方程(4-61a,b)中扮演一个隐含参数的角色，但当计算气泡族的气体含量 $G_i(F,T,\sigma)$时，应力则在方程(4-61c—e)中进入角色。积分下限取低截止直径值ϕ_0，积分上限取较高的截止值ϕ_c。此外，一个分布用谱密度 $n_i(\phi_j)$最大值处的气泡尺寸 ϕ_m 来表征。

方程(4-61)有两个应用方面：

(1) 它们是评价实验情况的基础；

(2) 它们是 MX 型燃料裂变气体肿胀物理学或现象学描述研究的基础。

需对这两个应用方面作些解说：

(1) 实验的气泡尺寸分布——方程(4-61a)的评价：

- 一个气泡尺寸分布的确定是一个相当耗资费时的过程；
- 燃料中两个相邻体积 V_0 间的 N_i，μ_i 和 G_i 数据可能分散大，因而，为了得出有意义的平均值，同一区域必须制作几个直方图；
- 必须用模拟的燃料棒段获得参数 T 和 σ_{hc}，在 He 结合的燃料情况中，只能以相当大的误差确定出 σ_{hc}和 T 值；
- 气体含量 G_i 必须同基于电子探针微量分析的局部气体比较核对。

出于这些理由，就难于得知 He 结合的碳化物燃料中有关裂变气体肿胀对应力依赖方面的详细定量的实验信息，对 He 结合的氮化物更无所知。

• p.318 •

(2) 建模的基础：

- 量 G_i 和 μ_i 是观测到的气泡直径的不同函数，因此必须分别予以评价。更重要的是，G_i 和 μ_i 对参数 σ_{hc}的响应不同。这就排除用一个平均的气泡尺寸和一个"当量的气泡密度"代替一种气泡尺寸分布而作为近似计算的基础的可能性；
- 一个物理上正确的模型要求：
  (a) 依据如 4.5.3.5 节所讨论的每种气泡族的生长定律随参数 F,T 和 σ_{hc}的变化，正确计算气泡尺寸分布；
  (b) 由燃料性能、燃料棒设计参数和辐照历史计算作为 F,T 和 σ_{hc}函数的每种分布的演变；
  (c) 依据(a)和(b)计算量 $\mu_i(F,T,\sigma)$和 $G_i(F,T,\sigma)$，因为这些量是工程上与燃料性能相关的量。

事实上，对项目(a)与(b)建立可靠模型所带来的困难是难以克服的，因为在气泡族的成核和生长的某些途径中必须考虑气体原子和晶格缺陷流与生长着的位错结构和固态沉淀物间的相互作用。

所以，我们宁可采用一些近似方法，以便能直接计算工程用重要量 $\mu_i(F,T,\sigma)$和 $G_i(F,T,\sigma)$。其中，$\mu_i(T,F)$仍必须由气泡计数得出，不过更易评价而已。在这样一种处理中，4.5.3.5 节的图 4-50 关于气泡生长的转变曲线 $T_i^*(F)$将起一定作用，因此 4.5.4.5 节将予以讨论。

4.5.4.4 MC 中气泡族 P_1 的肿胀贡献 μ_1 和气体含量 G_1

由于气泡族 P_1 与局部位错密度有关，所观测到的气泡密度表明，在结构区Ⅳ和Ⅲ的整个半径方向上分散度相当大。此外，对 P_1 未发现到一个临界燃耗-温度间关系的迹象。作为低温(≈1025K)下一个粗略的表达，能给出下述关系式：

$$\mu_1 \approx S_1(F - F_{01}),\ F \leqslant 12\text{at\%} \tag{4-62a}$$

$$G_1 \approx g_1(F - F_{01}),\ F \leqslant 12\text{at\%} \tag{4-62b}$$

利用 $\alpha^* = 0$ 和 $\gamma_s = 1380\text{mJ/m}^2$，由方程(4-61c)计算 G_1，和

$$\begin{aligned} S_1 &\approx 3.2 \times 10^{-2}\%/\text{at\%} \\ F_{01} &\approx 1.5\text{at\%} \\ g_1 &= f_1 g_0,\ f_1 \approx 0.04 \end{aligned} \tag{4-62c}$$

依据可获得的数据，能推论出在恒定燃耗下 G_1 并不随 T 而增大。由方程(4-62a—c)得出的结论是，μ_1 保持低于～0.5%和 G_1 低于所产生裂变气体总量的约 5%。Ray 和 Blank(1984)给出了这方面的详情。氮化物燃料中 P_1 的贡献似乎与碳化物中的类似。

4.5.4.5 气泡族 P_2 对微观肿胀的肿胀贡献 μ_2 和气体含量 G_2

· p. 319 ·

60 年代末，在碳化物燃料中观测到"肿胀转折"以及相关的气体释放现象，如见 Frost 等(1968)、Dienst(1969)和其它文献。由 Lambert 等(1971)和 Paris(1974)的这些观测及结果，导致提出一组经验曲线 $T_K(F)$，它把光学上可见的裂变气体孔隙与气体释放的起始温度和燃耗联系起来(Blank，1975b)。此外假定，当越过曲线 $T_K(F)$ 时 μ 量应当表现出某一变化，以及用电子显微镜复型应当观测到这种变化。事实上，结果证明曲线 $T_K(F)$ 和 $T_2^*(F)$ 是类似的但并不相同。

Ronchi 和 Sari(1975)以及 Ronchi 等(1978)指出，在高线功率 $\chi = 130\text{kW/m}$ 和相当低燃耗 $F \leqslant 4\text{at\%}$ 下，He 结合的 MX 型燃料 MC、M(C，N)和 MN 呈现强烈的热重结构现象。结果，裂变气体沉淀和燃料重结构间的相互作用掩盖了越过曲线 $T_2^*(F)$ 时发生的影响。然而，同样的高线功率下三种 Na 结合的 MN 和 M(C，N)燃料横断面的电子显微镜复型分析清楚地表明，μ_2 以良好的线性近似而依赖于沿燃料半径的径向燃料温度，但该曲线由拐点分为两段直线，它们斜率不同。该拐点即确定出横断面中 $T_2^*(F)$ 的位置。结果不出所料，在一个大的燃耗范围和方便的线功率下，以分段燃耗方式辐照的 Na 结合的 MC 上，所完成的气泡族 P_2 的系统分析给出一个清楚的和定量的裂变气体肿胀图。这样一种分析是由 Colin 等(1983)在 Na 结合的碳化物燃料中完成的。温度范围为 950—1300K，燃耗为 2.8at% 6.8at%和 11.5at%。Blank 等(1983)制作出了几种温度水平下的关于 P_2 气泡尺寸分布及其随燃耗变化的相当完整的图形。这些结果的评价是依据 4.5.4.3 节所述的关于气泡族的准则进行的并对 MC 制定出一组曲线 $T_2^*(F)$。

(A) 曲线 $T_2^*(F)$

该经验曲线(见图 4-54b)最初表达为下面的关系式(Blank 等，1983)：

$$T_2^*(F) \approx \frac{Q_0}{R\ln[\mu_2^+(F)/\mu_0^*]} \tag{4-63a}$$

式中，沿着曲线的肿胀量 $\mu_2^+(F)$ 给出为

$$\mu_2^+(F) \approx S_2^+(F - F_{02}) \tag{4-63b}$$

量 Q_2, μ_0^*, S_2^+ 和 F_{02} 是经验参数，其中 F_{02} 证明是难于由经验曲线推论出来的。事实上，如果方程(4-63b)两端同除以 S_2^+，就定义了一个新的参数 $F_2^* = \mu_0^*/S_2^+$，我们可把方程(4-63a)写作

$$T_2^*(F) = \frac{Q_2}{R\ln(F/F_2^*)},\ F \geqslant F_{02} \tag{4-64}$$

现在，这里的 F_{02} 就规定了经验曲线的起点。该关系式只用两个参数 Q_2 和 F_2^* 就表达了。

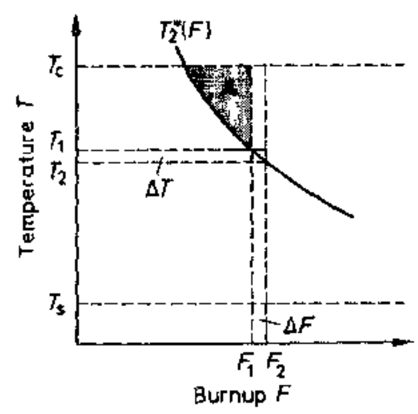


图 4-61　当燃料状态越过 T-F 图中的曲线 $T_2^*(F)$ 时，"哑铃"生成示意图。假定燃料运行在 $T_s \leqslant T \leqslant T_c$ 温度范围。在燃耗 F_1 时，处于温度 $T_1 \leqslant T \leqslant T_c$ 的燃料中的所有潜在的"哑铃"都发生转变，见区域 A。如在 F_1 上加一个燃耗增量 ΔF，处于温度 $T_1 \geqslant T \geqslant T_1 - \Delta T$ 的燃料中潜在的靠近的气泡对将转变为"哑铃"，因为这时该燃料体积已越过了曲线 $T_2^*(F)$

$T_2^*(F)$ 与 $\mu_2^+(F)$ 仍然有关这样一个事实示于图 4-61。如果燃料状态由一个点 F 来规定，T-F 图中 T_1 刚刚在该曲线之下，现在加上一个燃耗增量 ΔF，当仍保持 T_1 不变时，就超出了曲线 $T_2^*(F)$。一定份额的 P_2 族气泡演变为"哑铃"，这就产生点 $T_2^*(F_1)$ 附近的一个附加的肿胀增量 $\Delta\mu_2^+$，

$$\frac{\partial\mu_2^+}{\partial F} = \frac{\Delta\mu_2 + \Delta\mu_2^+}{\Delta F}$$

在 F_{02} 时最初的"哑铃"生成当然将在最高燃料温度处开始，并且当 $\mu_2^+(F)$ 随 F 增大时相关的温度 $T_2^*(F)$ 将降低。处于温度 T_1-T_c 区间的燃料体积中(见图 4-61 中区域 A)，可能生成"哑铃"的相邻气泡对发生转变。这时，如果在 F_1 上再加一个增量 ΔF，运行在较低温度区间 $T_1 > T > (T_1 - \Delta T)$ 的燃料中潜在靠近的气泡对将转变为"哑铃"。这样，沿着曲线 $\mu_2^+(F)$ 的 μ_2^+ 随温度的变化给出为

· p. 320 ·

$$\frac{\partial\mu_2^+}{\partial T} = \frac{\partial\mu_2^+}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial T}$$

右端第一个系数恰为方程(4-63b)的常数 S_2^+，沿曲线 $\mu_2^+(F)$ 的 T 的降低由系数 $(\partial F/\partial T)$ 给出，此即曲线 $T_2^*(F)$ 的斜率的倒数。该关系式的重要结果是 $\mu_2^+(F)$ 和温度 $T_2^*(F)$ 间没有交叉项。

依据 P_2 气泡族的下述四个性质，由"哑铃"生成机制推导方程(4-64)是可能的：

(i) 在正常运行工况下，MX 型燃料中的气泡是稳定的。

(ii) 相邻的气泡将生长直到它们相碰，然后演变为"哑铃"。

(iii) 低于曲线 $T_2^*(F)$ 时，实际上可认为 P_2 气泡密度是恒定的，即其很少依赖于温度和燃耗。

(iv) 一旦两个气泡相碰(相连)，"哑铃"就开始吸收另外的空位而生成一个新的平衡几何形状。空位来自晶格缺陷流，而这些缺陷由裂变峰连续产生。对气泡生长不需要的那些缺陷则在随遇的尾闾中湮没。

在所统计空间生长着的一个气泡族中，形成"哑铃"的要求：对气泡生长而形成"哑铃"

有贡献的按平均计算的全部空位，在燃耗增量 ΔF 期间必须迁移一定的平均距离 ΔX；见 Blank(1975b)关于“哑铃”生成的一个最初模型，虽然该文中并未使用这个术语“哑铃”。如果沿整个曲线 $T_2^*(F)$ 将保持 ΔX 恒定，Einstein 关系式即可被采用，此处情况下可写作

$$X^2 = \frac{1}{6}\frac{D_V F}{\mathrm{d}F/\mathrm{d}t}$$

但是，随着燃耗 F 增长(和温度降低)气泡将生长，并且晶格中处于动态溶解的气体原子和空位的浓度也将增大，以至于沿着有各增量 ΔF 的那段曲线 $T_2^*(F)$，距离 ΔX 应该变得较短。所以，与按 F 增长而线性增大相比，Einstein 关系式左端的 X 增大必然较少。这可以通过作代换来考虑：

• p. 321 •

$$X^2 = X_0^2 \frac{F_{02}}{F} \tag{4-65a}$$

长度 X_0 表示在孕育燃耗 $F=F_{02}$ 时的一个适当的 X 初值。空位扩散系数 D_V 换以 $D_{0V}\exp[-\Delta H_{m1}^{v}/(RT)]$ 并解出 F，有

$$F = X_0\left(6\frac{F_{02}}{D_{0v}}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}\right)^{1/2}\exp\frac{\Delta H_m^v}{2RT} \tag{4-65b}$$

如果视 $T=T_2^*(F)$，该关系式还原为方程(4-64)，若令

$$Q_2 = \frac{\Delta H_m^v}{2} \tag{4-65c}$$

即 Q_2 表示为 MC 中空位迁移激活焓之半，并且

$$F_2^* = X_0\left(6\frac{F_{02}}{D_{0v}}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}\right)^{1/2} \tag{4-65d}$$

如同方程(4-64)已经假定的，方程(4-65a)—(4-65d)指出，决定了曲线 $T_2^*(F)$ 存在的基本机制可认为是该曲线与肿胀量 $\mu_2^+(F)$ 无关。其理由是，统计上看，单个靠近的气泡对转变成“哑铃”是独立的事件，这种事件是由基本上与燃耗相关的处于动态溶解的点缺陷浓度决定的，并且不涉及作为一个整体的气泡族 P_2。不幸，这一事实排除了把碳化物 P_2 族的肿胀数据简单地变换为氮化物的，这是因为关系式 $\mu_2^+(F)$，即方程(4-63b)中的参数 S_2^+ 和 F_{02} 对氮化物燃料还未确定。

这一点是明显的，即对 P_3 气泡族也存在着一个相应的机制，但此时的空位扩散主要只发生在两维中，即只发生在晶界中。这将导致，除了把方程(4-65b)和(4-65d)中因子 6 换以 4 以外，并引入一个类似方程(4-64)的关系式中，由此我们可以写出对气泡族 2 和 3 共用的

$$T_i^*(F) = \frac{Q_i}{R\ln(F/F_i^*)} \tag{4-66}$$

式中，i 表示 2 或 3。由方程(4-66)得出的结论是，量 Q_i 为空位迁移激活焓之半。对 MC 和 MN 燃料中的曲线 $T_2^*(F)$，Q_2 适用于晶格扩散。在 UO_2 燃料中，正常运行工况并不存在 $i=2$ 情况，因为在裂变峰中裂变气体强烈的再溶解效应使得气泡族 P_2 不能演变出来。在 UO_2 中气泡族 P_2 只能出现在温度瞬态期间。在曲线 $T_3^*(F)$ 中，量 Q_3 表示晶界空位迁移激活焓之半，因此 $Q_3<Q_2$。这样，对 MC，MN 和 UO_2 来说，方程(4-66)对 $i=3$ 情况基本上是可靠的。

在LWR用UO_2燃料中，对曲线$T_3^*(F)$在T-F图中的准确位置在工程上是特别感兴趣的。在这种燃料中，曲线即众所周知的"Vitanza曲线"，如见Wiesenack(1992)。目前的分析甚至不能粗略指出它在T-F图中的位置，因为，如前所述，热中子通量在燃料中的强烈下凹造成每个芯块横断面内燃耗分布和钚生成的显著径向变化，两者均影响径向温度分布。尽管如此，假如我们要想了解决定它在T-F图中位置的其它参数的作用的话，还是有必要知道这种曲线产生的基本机制。

• p. 322 •

(B) 氧和燃耗对MC中裂变气体行为的影响

关于碳化物燃料，示于图4-54(b)的曲线得自欧洲的碳化物，即其含0.114%氧。按照方程(4-64)和(4-65c)，Q_2是决定$T_2^*(F)$的基本燃料性质，而氧含量和至12at%的燃耗都将影响Q_2值：

(i) 按4.4.3.2节，如果晶格中存在≥0.1%水平的氧，碳化物中扩散就变得较快。这还可意味着其ΔH_m^v值比表4-16中纯UC的要低一些。

(ii) 按4.4.4.2节，碳化物(以及还有氮化物)中的扩散因ΔX位移应随着燃耗增长而增强。

结果，我们必须预料到，由曲线$T_2^*(F)$推论出的Q_2值将发现是$Q_2<\Delta H_m^v/2$，ΔH_m^v值为表4-16中UC之值。我们可以定性地说，对一种比如说含0.06%氧的碳化物燃料，曲线$T_2^*(F)$和$T_3^*(F)$将从图4-54(b)所示位置移向更高些温度的位置。

(C) 肿胀贡献$\mu_2(F,T)$和气体含量G_2

依据经验方程(4-63b)和方程(4-64)，在曲线$T_2^*(F)$以上和以下的$\mu_2(F,T)$的描述就是相当简单的了(Blank等，1983)。

(i) $T<T_2^*(F)$：

$$\mu_2(F,T) = \mu_2^+(F) - K_2(F - F_{02})[T_2^*(F) - T] \tag{4-67a}$$

$\mu_2(F,T)$的下限由后面4.5.5节给出的低温肿胀率所规定。在该温度范围内，气体含量$G_2(F)$近似地与T无关

$$G_2(F) \approx g_2(F - F_{02}) \tag{4-67b}$$

及

$$g_2 = f_2 g_0 \tag{4-67c}$$

式中，g_0是单位体积燃料总的气体产生率。

(ii) $T_2^*(F) \leqslant T \leqslant T_2^*(F) + \Delta T$：

在一个温度区间$\Delta T \approx 100\text{K}$中，我们有

$$\mu_2^*(F,T) \approx \mu_2^+(F) + K_2^*(F - F_{02})[T - T_2^*(F)] \tag{4-67d}$$

$$G_2^*(F,T) \approx g_2^*(F - F_{02})[T - T_2^*(F)] \tag{4-67e}$$

$$g_2^* = f_2^* g_0 \tag{4-67f}$$

表4-33中的数据组描述上面提到的三种Na结合碳化物燃料棒的曲线$T_2^*(F)$和相关的微观肿胀$\mu_2(F,T)$。若观测到了上面小节(B)中所作的评述内容，那么它们可以用作为密度≥92%的类似燃料的指导原则。

• p. 323 •

表 4-33　关于 MC 的 $T_2^*(F)$,$T_3^*(F)$和 $\mu_2(F,T)$的参数值

参数	$i=2$	$i=3$	应力影响
Q_i(kJ/mol)	87.4	44.4	0
F_i^*(at%)	7.12×10^{-4}	3.6×10^{-2}	+
F_{i0}(at%)	0.83	~1	+
S_i^+(vol%/at%)	0.613		−
K_i[vol%/(at% K)]	1.8×10^{-3}		−
K_i^*[vol%/(at% K)]	$\sim1.4\times10^{-2}$		−
f_i	~0.16		
f_i^*	$\sim10^{-3}$		

难于估计 $\mu_2(F,T)$,$\mu_2^*(F,T)$,$G_2(F,T)$和 $G_2^*(F,T)$的计算值所引入的误差,对 μ_2 的一个保守的推测可为±15%。对于稳定的制造气孔率≥10%情况,必须考虑经由开气孔的气体释放率。

(D) $T\leqslant T_2^*(F,T)$时因晶界气泡的肿胀贡献 μ_3

示于图 4-54(b)的曲线 $T_3^*(F)$能用 $i=3$ 时的方程(4-66)表达。在 $T<T_3^*(F)$时,贡献 $\mu_3(F,T)$近似地变为

$$\mu_3(F,T) \approx 0.5 - 10^{-3}[T_3^*(F) - T] \quad (\text{vol } \%) \tag{4-68a}$$

以及在温度区间 $T_3^*(F)\leqslant T\leqslant T_2^*(F)$我们近似地有

$$\mu_3(F,T) \approx 0.5 + 2.5 \times 10^{-2}[T - T_3^*(F)] \tag{4-68b}$$

方程(4-68a,b)只是给出一个粗略示值,因为实际值与燃料的晶粒尺寸和气孔尺寸分布有关。

4.5.4.6　应力对 $\mu_2(F,T)$的影响

如 4.5.4.3 节所述,并无简单办法计算(静)应力对裂变气体肿胀的影响。但是,基于现象学水平我们可以用添加一个线性应力项的办法来修正给出于表 4-33 的参数,如

$$S_2^+(\sigma_{hc}) = S_2^+ + S_2\sigma_{hc} \tag{4-69}$$

等。必须通过一种模拟试验和模拟误差的方法以及通过比较大概确定的结果和详细分析辐照实验所得结果,来确定一系列系数 S_i。能够定性地预示出 S_i 的符号,见表 4-33 末列所示,这里假定静压应力取正号。量 Q_i 不受工程类应力的影响。其它参数将使曲线 $T_i^*(F)$朝更高温度移动和 F_{i0}值变大。肿胀系数 S_i^+,K_i 和 K_i^* 将减小。

4.5.4.7　氮化物燃料的裂变气体肿胀

迄今为止,似乎尚无可与前述 Na 结合的碳化物结果相比较的氮化物燃料裂变气体肿胀方面的分析。可以定性地预期这两种碳化物和氮化物燃料有着非常相似的裂变气体行为。Na 结合的 MN 的少量可用数据均限于燃耗 $F<$4at.%和仅适用于具有相当高金属杂质和氧含量的氮化物[即表 4-14 中的 m_1 和 O_2 水平(Ronchi 等,1978)]。因此,由这些燃料所得到的 μ_2 值是高的,大概不能代表现代低杂质含量的氮化物燃料。UN 和 MN 的曲线 $T_2^*(F)$能用表 4-16 氮化物的 ΔH_m 值由方程(4-64)计算出来,考虑表 4-18 中 Δx 变化,

也许还要降低约≤10%。孕育参数 F_{02}应该稍大于碳化物的值，大概是 1.5at%。对依据曲线 $T_2^*(F)$的肿胀参数 S_2^+，可以把碳化物的值看作是一个初步近似，但 K_2 和 K_2^* 值应比碳化物的值低一些，即 $K_2 \approx 9.4\times10^{-4}$和 $K_2^* \approx 4.7\times10^{-3}$vol%/(K at%)。对氮化物，可调整 F_2^* 以使曲线在低燃耗下，即<4at.%范围燃耗下与示于图 4-54a 的实验曲线相符。

· p. 324 ·

4.5.5 $T\leqslant0.3T_m$ 温度下由固态裂变产物造成的肿胀率

在堆内温度 $T\leqslant0.35T_m$ 下，扩散是足够慢的，很难发生裂变产物沉淀。所有裂变产物原子在燃料晶格中处于动态溶解状态。在这种状态下，肿胀率(无挥发性裂变产物核释放)有其最低可能值，并且基本上在可溶解和不可溶裂变产物核之间必无差别产生。为能利用实验结果，我们仍然可把裂变产物核分为三组：

(1) 固态裂变产物。它们或者以置换固溶在金属亚点阵上的形式留在基体中，如碳化物中的 Zr 和氮化物中的稀土金属，或者作为单独的相而沉淀，如 4d 金属 Ru，Pd，Rh 和 Tc 等的合金，见表 4-18。

Benedict 等(1977)通过对模拟 17at%燃耗的一种碳化物的分析，完成了固态裂变产物对肿胀贡献的一次实验确定。他给出一个肿胀率贡献

$$S \approx 0.49\ \text{vol\%/at\%} \tag{4-70}$$

并与其它的估计(Matzke，1986a，第 8，9 章)相符。

(2) 惰性气体 Xe 和 Kr。裂变产物原子中，惰性气体所占份额粗略地为 $\beta_g \approx 0.25$。两种原子体积的权重平均值是

$$\Omega_g = 4.961\times10^{-24}\text{cm}^3 \tag{4-71a}$$

(3) 挥发性裂变产物，如碘和铯。铯以其原子体积

$$\Omega_{Cs} \approx 1.1\times10^{-22}\text{cm}^3 \tag{4-71b}$$

存在于正常压力下的惰性燃料基体中，铯在裂变产物中的份额为 $\beta_{Cs}\approx0.20$。

但是，按表 4-12，在压力≥4.1MPa 下 Cs 原子半径减小量≥20%。这在碳化物和氮化物的燃料晶格中是可能的，因为 Cs 的低压修正后的体积模量是降低的。依据引入必需而不进入裂变气体和铯原子的空位体积的假定，我们采用上面的数据得到对碳化物燃料是可靠的 S_{M0}值范围：

$$1.48 \leqslant S_{M0} \leqslant 1.64\ \text{vol\%/at\%} \tag{4-72a}$$

然而，我们若接受一个由压力所致的较小 Cs 半径，(4-72a)中值就近似降至

$$1.1 \leqslant S_{M0} \leqslant 1.26\ \text{vol\%at\%} \tag{4-72b}$$

事实上，在温度 790—990K 下的碳化物燃料辐照蠕变实验中，Müller-Lyda 和 Dienst (1980)在辐照初期得到了这样的低值，也见 Zimmermann(1982)。最后，在确定基本肿胀率中，主要的可能偏差不存在于裂变气体行为中而是存在于 Cs 的行为中。一般，在 $T<0.35T_m$ 时，微观肿胀 M_0 能表达为

$$M_0 = S_{M0}\cdot F \tag{4-72c}$$

在 $T\geqslant0.35T_m$ 时，我们预料 Cs 有类似于一种液态的行为，即是说，它的行为多少类似于固态而不像是气泡和空位中的一种气体。按 4.4.2.3 节中的观点，Cs 将必定与燃料晶格

中可利用的氧杂质发生反应。另外。辐照后的分析告诉我们，Cs 倾向于由燃料释放出来并偏聚在燃料-包壳间隙中或芯块-芯块界面上。因此，一般根据经验数据来定量预示一种 MX 型燃料的肿胀行为，因为难于做到一种正确的 Cs 平衡。对于氮化物燃料，建议采用比碳化物燃料由方程(4-72a，b)所给出的 S_{Mo}稍小的值。

• p. 325 •

4.6 MX 型燃料棒的堆内性能

4.6.1 燃耗期、结构区和肿胀平衡

为了用一个计算机程序描述一个给定燃料棒设计概念的燃料性能，必定要作若干简化假定。尽管如此，所引入的基本物理学定律必须是正确的。对于使用 MX 型燃料的下述所有三种燃料棒设计概念，它们或多或少是通用的。这三种设计概念是：(i)Na 结合的芯块燃料；(ii)He 结合的芯块燃料；(iii)He 结合的颗粒燃料。假若把“燃耗期”、“结构区”和“肿胀平衡”概念用作为辐照后燃料的分析中的工具，便能较好地系统地描述它们。

4.6.1.1 燃耗期

引入三个燃耗期 A、B、C 的概念(Blank，1986)，以应付 He 结合的 MX 型芯块燃料中初期就复杂化了的重结构现象。图 4-62 中，依据 He 结合燃料芯块的表面温度自辐照初期开始的变化情况定义了三个燃耗期。这样，下述考虑主要适用于 He 结合的燃料棒设计。燃料的相应中心温度 T_c 由 T_s 加上方程(4-2)的 ΔT_f 项而得到。

在一个很短的最初 A 期中，首次接近满功率时芯块即破裂，破裂后的芯块碎块朝向

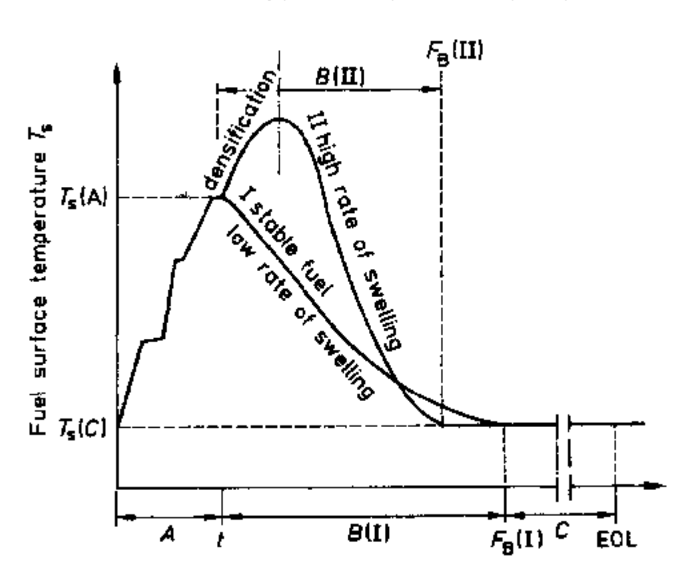


图 4-62 在恒定线功率 χ 下，一根 He 结合的 MX 型燃料棒中燃料表面温度 T_s 在辐照期 A，B，C 期间变化的示意图。曲线 I 属于一种稳定化燃料。在燃耗 F_B 处，开始出现燃料-包壳机械相互作用。曲线 II 属于一种非稳定化燃料，它在燃耗期 B 的初始阶段发生堆内致密化，从而导致一个气隙尺寸 δ 的初期增量并因此相应地造成 T_s 升高和一个较短的燃耗期 B。燃料中心温度随着 T_s 变化，见方程(4-2)

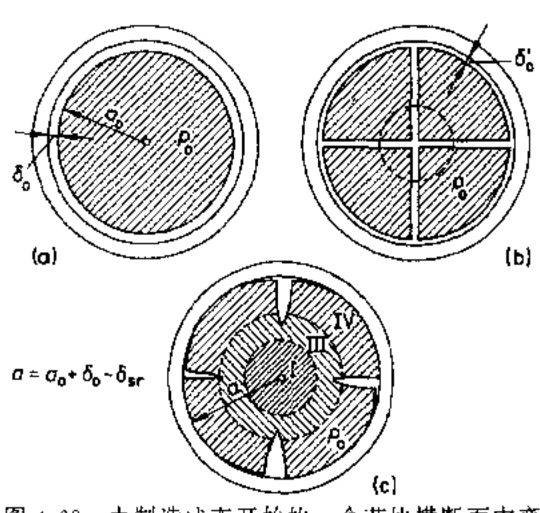


图 4-63 由制造状态开始的一个芯块横断面中变化的示意图：(a)制造状态的芯块，半径为 a_0，气孔率为 p_0。δ_0 是规定的初始燃料-包壳间隙；(b)给出 A 期中的芯块状态，径向裂纹部分使裂块更位，δ_0 减至 δ_0'；(c)在 B 期末，芯块半径增至一个值 $a=a_0+\delta_0-\delta_{sr}$，并在燃料中心处，即Ⅰ区内，裂纹体积转变为留在楔形裂纹中的气孔率，楔形裂纹在Ⅳ区中，部分在Ⅲ区中

包壳位移(更位)。但是，初始间隙宽度 δ_0 仅部分减小至 $\delta_0'<\delta_0$ 而并未闭合，因为重力作用使燃料柱中相邻芯块的接触压阻止了碎块的自由径向位移，见图 4-63(a)、(b)。在此情况下，稳定化燃料在 A 期中达到初始最高燃料温度，如图 4-62 中注以"稳定化"的曲线Ⅰ所示。表明堆内致密化的某一燃料芯块的表面温度将在后来的 B 期中达到其最大值，如曲线Ⅱ所示意。这表明，B 期中芯块结构的演变取决于制造状态燃料结构的堆内稳定性，如 4.5.3.1 节所讨论的。

• p. 326 •

在 B 期中一个"稳定化"燃料芯块内，如图 4-63(b)中虚环线注出的燃料中心处的裂纹体积，主要通过自由晶界肿胀和裂纹愈合而转变为气孔率。依此，图 4-63(b)的燃料碎块进一步朝包壳位移。这导致或多或少地放慢了燃料-包壳间隙 $\delta(F)$ 的闭合速度。传热系数 h 因 δ 减小而按方程(4-3)变大，并且方程(4-1a)的燃料表面温度 T_s 逼近如图 4-62 所示意的 C 期内相当稳定的值，

$$\delta_0' > \delta(F) \geqslant \delta(F_B) = \delta_{sr} \tag{4-73}$$

在 B 期末的燃耗点 F_B 处，δ 变为一个值 δ_{sr}，该值与芯块外圆表面和包壳内表面的粗糙度有关。按图 4-63(a)—(c)机制的序列，B 期中燃料的运行把燃料中心(Ⅰ区)的裂纹体积转变为粗大气孔并留在Ⅲ和Ⅳ区燃料外圈的楔形裂纹中，如后文中所述。作为图 4-63(b)、(c)情况的例子，在图 4-66(a)、(b)中分别可见到 MN 和 MC 的重结构情况。若 δ 接近 δ_{sr} 值，就开始发生燃料-包壳机械相互作用。包壳最初产生弹性应变，其记为 B 期末 F_B 点。该期间长度[大约(0.3—3)at.%]取决于燃料类型，即碳化物或氮化物、初始间隙宽度 δ_0，对碳化物还取决于当量碳含量(ECC)。高氧含量的碳化物是不稳定的而相当容易致密化。在这种情况下，B 期是很短的。对稳定化的碳化物，B 期就较长些；对稳定化的氮化物，B 期是上面所指出的范围中最长的。在 4.6.3.1 节中更详细讨论具有 $p_0>12\%$ 气孔率的 He 结合 MX 型燃料在 B 期中的运行机制。

在间隙闭合的 C 期中，引起并包含直至寿期末(EOL)的燃料性能，在一种先进的燃料棒设计中，寿期可以超过 15at.%燃耗。在 C 期内，燃料在包壳约束作用下运行。在 4.6.3.2 节中讨论 He 结合的 MX 型燃料在 C 期间的性能。

• p. 327 •

4.6.1.2 结构区

对在 130kW/m 下辐照至 1.3at.%燃耗的 He 结合碳化物、碳氮化物和氮化物燃料观

测到显著的径向重结构现象，Ronchi 和 Sari(1975)就此首先给予描述。本文所用在一个燃料横断面中四个径向燃料区的定义，也是表 4-34 的基础。该表表达由 Colin 等(1983)所发表的结构区的一种修改意见。仅仅在 B 期末结构区才发生完全的演变(见图 4-63c)，沿燃料半径 R 标以区号，Ⅰ区表示围绕中心($R=0$)的多孔燃料。由于结构区Ⅰ中的高气孔率和相当高的温度，气体释放高，燃料呈软化状态而对肿胀无贡献。结构区Ⅱ像 FBR 氧化物燃料的柱状晶区，只在线功率≥120kW/m 时才出现。该阈值还将取决于燃料化学成分。对氧含量>0.1%的 MC 或某种氧碳化物，该阈值甚至低于 100kW/m。

· p. 328 ·

表 4-34 致密陶瓷燃料的结构区[a]

结构区	性能	其存在条件
Ⅳ	低肿胀和低气体释放区 (1) 制造气孔率 $p_0>10\%$时堆内致密化，除非采用特殊稳定化的结构 (2) 对 $T<T_1^*(F)$，晶界气泡不重要 (3) 少量气体释放(依赖于 p_0)，μ_2 肿胀对发热率和温度 T 的依赖低	$T<T_2^*(F)$ Ⅳ/Ⅲ界面由 $T_2^*(F)$规定
Ⅲ	由低的向较高肿胀与较高气体释放转变区随着温度 T 升高，在Ⅳ/Ⅲ界面处Ⅳ区所有性能变为： (1) 较高发热率和 μ_2 肿胀与 T 有关 (2) μ_3 对肿胀贡献变大 (3) 裂变气体释放增多到直至≥70% (4) 邻近界面Ⅲ/Ⅱ或Ⅱ/Ⅰ处晶粒生长 (5) 在 B 期中裂纹愈合	$T\geq T_2^*(F)$
Ⅱ	类柱状晶区 (1) 燃料致密化 (2) 在温度梯度 grad T 方向上晶粒和气孔拉长 (3) 高气体释放	T 和 grad$T$ 均超过阈值；只发生在 $\chi>110$kW/m 的 MC 中，而在 MN 未观察到
Ⅰ	围绕燃料中心的极度多孔结构 (1) 在最初芯块破裂和更位后，裂纹体积转变为气孔率 (2) 可能形成中心孔(特别在 MN 中) (3) 气孔尺寸等于晶粒尺寸 (4) 高气体释放，对肿胀贡献可忽略不计	T 高，grad T 极低

[a] μ_1，μ_2，μ_3 和 $T_2^*(F)$定义在 4.5.4.1 节已给出。

对于一种稳定燃料，在线功率≤100kW/m 时，Ⅰ区将因此与Ⅲ区直接相连。正如 4.5.4.5 节中所讨论的，Ⅲ区对裂变气体肿胀给出主要贡献。在 4.5.4.5 节中解释了关系式 $T_2^*(F)$，它能用于确定Ⅲ、Ⅳ区的分界。

邻近包壳的结构区Ⅳ的温度总是最低的。在具有气孔率≤10%的燃料芯块中，该区一般保持制造状态结构，特别是在 Na 结合燃料棒中。寿期初多孔的 He 结合燃料的行为将在 4.6.3.1 节中予以描述。更多详情也见表 4-34。

4.6.1.3 肿胀平衡

为有助于建立作为计算机程序基础的 MX 型燃料棒堆内性能的正确物理学描述，肿胀平衡是第二个工具。这就是详细地比较燃料棒一个横断面辐照前的状态(见图 4-63a)和具有已知辐照历史的一给定燃耗 F 后的状态。这种比较以确定包壳和芯块直径的几何

变化开始，以详细研究燃料结构的变化结果。通过采用定量的陶瓷金相照片分析以及复型、扫描、透射电子显微镜和电子探针微观分析，用以确定气孔率 p、肿胀 μ 和保持的 Xe、Cs 及其它裂变产物的径向分布，按 4.5.1.2 节规定把燃耗 F 下对几何肿胀的各种贡献定量化是可能的。对 Na 结合和 He 结合的碳化物燃料，这样的肿胀平衡的若干实例可见于 Colin 等(1983)和 Blank 等(1986)几篇论文中。在 4.6.3.1 节中关于碳化物和氮化物燃料在寿期初堆内致密化的讨论，也是大部分基于这种方法。即使由于先进的分析技术难用于辐照后核燃料和温度计算误差大而使得辐照后分析的精确度受到限制时，这类结果对于验证和校核用于计算机程序的模型是不可或缺的。

4.6.2 Na 结合燃料棒的燃料性能

在 Na 结合的燃料棒中，正常运行和线功率 $\chi<110$kW/m 时，可以认为燃料的工作条件在一个大的燃耗范围上是恒定的。这样，堆内机制就能以一种规则的方式演变。下述各点就燃料性能来说是重要的：

· 首次提升功率时，芯块的破裂消去了大部分热弹性应力。由于像在 He 结合燃料中那样，芯块破裂并不伴随有燃料温度的猛烈变化，所以没有必要把燃耗历史分配到 A、B 和 C 期中去。

· 芯块破裂和某些碎块更位好像并无害处。为了保持碎块在一起，以避免它们卡在移动位置上并因而减少早期燃料-包壳机械相互作用(FCMI)，“管套”的使用(见 Kerrisk 等，1979)证明是不必要的并使燃料棒和燃料性能中产生另外的复杂性。

· 燃料温度是低的(见图 4-6)，直至寿期末很少变化。随着燃耗增长燃料热导率的降低，通过线功率 χ 的缓慢降低而得到部分补偿。

· 燃料密度高，因此气体释放低。

· 通过恰当选择初始间隙尺寸，直至燃料棒寿命极晚期，即≥11at.%燃耗时仍能避免 FCMI[见图 4-64，Petty 和 Latimer(1981b)]。

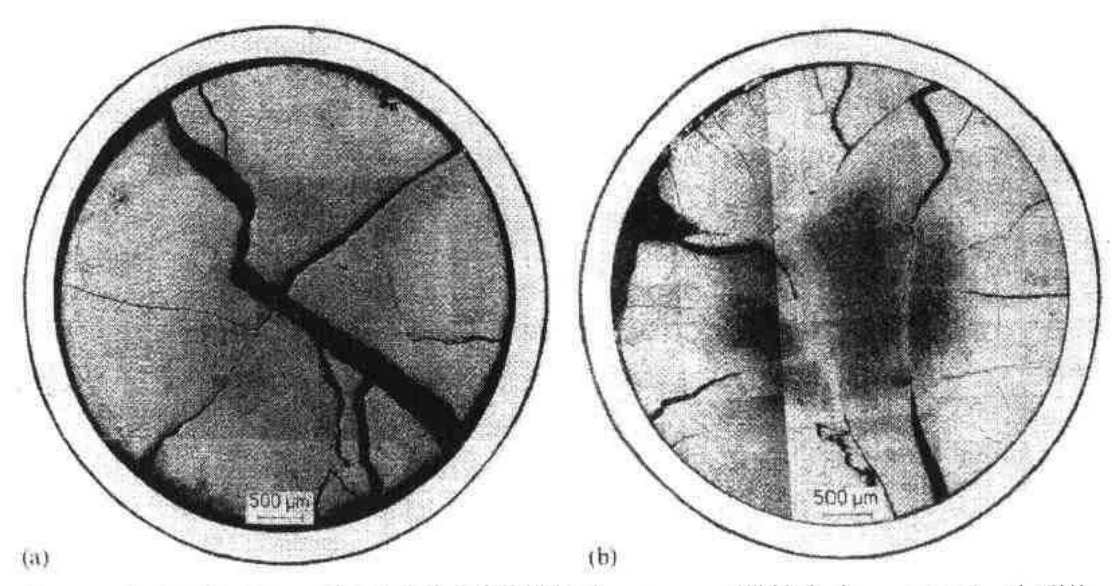


图 4-64 较高燃耗时的 Na 结合碳化物芯块的横断面。(a)8.9at%燃耗后，在 $\chi\approx60$kW/m 时，裂纹仍是打开的。(b)11.6at%燃耗后，在 $\chi\approx80$kW/m 时，由于肿胀，燃料中心部位的裂纹大致闭合

• p. 329 •

因为有了这类堆内性能，就为在相当好规定条件下研究一个宽燃耗范围上的裂变产物行为与肿胀提供一种近于理想的资料，见 4.5.4 节。此外，Na 结合燃料的分析提供一种极简单的肿胀现象描述。由于相当好规定的和相似的运行条件，就能比较来自不同辐照计划的和在不同堆中辐照的不同燃料。Colin 等(1983)已做了这方面的工作，他们所比较的燃料来自：CEA 的碳化物、美国碳化物计划、美国氮化物 BMI 计划以及欧洲超铀元素研究所(Karlsruhe)的肿胀计划 FRG 的一种碳氮化物。若把 Na 结合条件下的燃料肿胀定义为某一燃料横断面的相对增量 $\Delta A/A_0$，按照它在冷状态下的辐照后检验(PIE)推断，则其以一种合理近似而表达为

• p. 330 •

$$\frac{\Delta A}{A_0} = B_0 F^n (\%) \qquad (4\text{-}74a)$$

式中，因子 B_0 正比于线功率 χ，$1<n\leqslant1.4$。

$$B_0 = b_0\chi \qquad (4\text{-}74b)$$

如画出 B_0-χ 图，各种 MX 型间就出现差异，见图 4-65。各种燃料在这些条件下的肿胀性能则由量 b_0 来表征，其按下列顺序减小：

$$MC > MC + M_2C_3 > MC_{0.5}N_{0.5} > MN \qquad (4\text{-}74c)$$

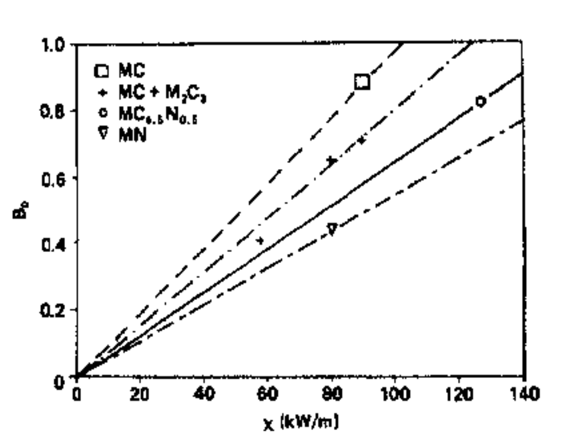


图 4-65 对 Na 结合的燃料 MC、MC+M_2C_3、$MC_{0.5}N_{0.5}$和 MN，方程(4-74b)中因子 B_0 与 χ 关系图(Colin 等，1983)

这与在这些燃料中原子迁移率的差异十分有关，正如在堆外自扩散研究(见 4.4.2 节)以及在 He 结合的快通量辐照(Blank，1977)和装设仪表的容器辐照(Ronchi 等，1984b)中所发现的那样。

不幸的是，从工程观点来看，Na 结合的燃料棒设计概念有几个缺点：

• 在堆内长期停留中，不能排除 Na 结合局部破坏的可能性(Na 结合层成为气层)，这导致燃料局部过热并随之以气体释放增多，结果造成 Na 结合的进一步恶化。

• Na 结合是 MC 燃料向包壳输运碳的一种卓越介质(这可以通过采用氮化物燃料而至少部分地避免)，能引起包壳渗碳和脆化，例如见 Ronchi 等(1984a)。

• 与生产 He 结合的燃料棒相比，Na 结合的燃料棒制造价格昂贵，相应的后处理费用也是如此。

当考虑快堆燃料循环优化时，上述第三点就是在所有快堆计划中为什么最终放弃 Na 结合燃料棒概念而支持 He 结合概念的主要原因。

4.6.3 He 结合的多孔芯块燃料性能

4.6.3.1 *寿期初(燃耗期 A 和 B)的燃料行为*

对于 He 结合的多孔燃料来讲，该辐照早期有着值得注意的工程重要性，因为燃料结构一直演变到 B 期末，这决定着燃料棒在 C 期安全运行至期望高燃耗($\gtrsim$15at.%)的潜力。在 4.6.1 节已讲过在期 A 和 B 中燃料重结构的最明显的方面。此外，第二阶段烧结与堆内致密化间的关系则与 4.5.3.1 节内容相关。

只要规定的芯块气孔率≤12%，对这种细棒概念就不必详细分析堆内历史的开头部分，并且，对 He 结合的 $p_0 = 13\%$芯块，堆内烧结中热稳定性的最近讨论（见 Blank 等，1986）也已证明这是很不重要的。只有当比较具有不同的制造气孔率、(0.5—1.3)at%燃耗后的线功率和制造中致密化行为的 He 结合碳化物与氮化物燃料的初始燃料重结构时，才考虑寿期初各种堆内机制的相互影响(Blank，1991)。

（A）B 期间作用的堆内机制

综合所有实验迹象，寿期初的初始燃料重结构取决于示于表 4-35 第一列的六种机制的相互作用和速率。该表第二列适当地分类为更详细的贡献，其后各列指出驱动力和速率常数（与温度有关）。审视该表后认为，寿期初燃料性能的一种详尽模型将变得十分复杂。定性地而不是详细地讨论，仍能推断出总的关系：

• p. 331 •

表 4-35　B 期间作用的机制、驱动力和率因子述评

(1) 总机制	(2) 详细机制	(3) 驱动力	(4) 缺陷流；$T \leq 0.5T_m$ 时由 dF/dt 强化的扩散
(1) 芯块破裂	径向裂纹生成和裂块更位	热弹性周向拉应力	
(2) 堆内致密化速率	(a) 气孔收缩	(a) 气孔表面积减小	(a) j_v　　D_v
	(b) 晶粒生长	(b) 晶界面积减小	(b)　　D_M
(3) 裂变气体产生率			$\beta\, dF/dt$
(4) 气体释放率	气体扩散到开气孔通道中		$d\,G_r/dt$　D_g
(5) 裂变气体肿胀率	(a) 气体扩散到晶界[a]和晶界气泡中 (b) 生成 P_i 族气泡($i=1,2$)	很高的裂变溶解热	(a) J_{gb}　　D_g (b) dC_i/dt　　D_g
(6) 裂纹愈合	收缩	表面积减小	D_M

（a）六种机制的时间序列按表 4-35 所列顺序是恰当的。

（b）机制(1)和(3)与温度无关，即与时间无关。所有其它机制经由它们的扩散系数而与温度有关。

（c）机制(2a)气孔收缩和(5a)气体原子沉淀到晶界中，由扩散系数 D_v 和 D_g 而联想到它们不同程度地依赖于温度。

（d）机制(2a)和(5a)彼此相悖：

　　(i) 由离开气孔表面、经过晶格的迁移以及在晶界处湮没的晶格空位流 j_v 而产生气孔收缩，见图 4-49。该机制在寿期初立刻起作用。

　　(ii) 在一个孕育时间 τ_g 之后，每个晶粒中产生一个稳态裂变气体浓度梯度，它驱动一个由晶内到晶粒表面的裂变气体原子流 J_{gb}，而不管这个表面是一个晶界还是一个自由气孔表面。

• p. 332 •

这样，在一时间 t^* 后，裂变气体原子流 J_{gb}十分强烈地干扰在气孔表面和晶界处的移动空位的扩散，以至于堆内致密化机制中止。时间 t^* 应该大致正比于用于建立到达晶粒表面的稳态气体原子流的孕育时间 τ_g。所以用一个比例因子 n 得到

$$t^*(T) = n\tau_g(T) \tag{4-75a}$$

根据 NILOC 系列的氮化物燃料堆内致密化分析(Richter 和 Blank，1988；Blank，1991)；发现 n 有一近似值

$$n \approx 0.1 \tag{4-75b}$$

孕育时间 τ_g 量级为

$$\tau_g \approx 2 \times 10^{-5} \frac{G_d^2}{4D_g} \tag{4-76}$$

式中，G_d 为晶粒直径，cm；D_g 为裂变气体扩散系数，cm^2/s；τ_g 量纲为 h。在时间 t^* 后，晶界失去它们当初抹去空位(即打散气孔体积)的性质并变成相反的作用，即成为裂变气体气泡的成核和生长源地(即产生体积)而对肿胀作出贡献。

在寿期初 He 结合燃料棒的燃料温度内，比较混合型碳化物和氮化物的 t^* 值是有启发的。对一晶粒直径 $G_d=14\mu m$ 和取自 4.4.3.3 节的扩散系数，计算出了表 4-36 中的值。

对一给定温度，量 t^* 可认为是孕育时间，在此时间过后晶界肿胀 μ_3 开始。这样，表 4-36 就说明两个事实：

(i) 在燃料中心(Ⅰ区)将很迅速地开始晶界肿胀；而在燃料外围(Ⅳ区)，其晶界肿胀在很长时间内都是可以忽略不计的。

(ii) 寿期初，碳化物燃料重结构要比氮化物燃料快得多。这就是 $F=0.5at\%$ 时碳化物和氮化物芯块的结构极不相同的原因。

表 4-36　关于中止 MC 和 MN(晶界直径 $G_d=14\mu m$)堆内致密化的孕育时间 t^*(h)值

T(K)	MC	MN
1200	1299	12990
1300	220	4130
1400	33	680
1500	4.4	143
1600	0.33	33

表 4-35 未列的裂纹愈合，只在Ⅰ区和Ⅲ区中的较大部分裂纹体积为裂变气体肿胀所消除之后才能起作用。一俟相对的裂纹表面接触，由第一和第二阶段烧结所知的机制就开始起作用。Singh 和 Routbort(1979)研究了(U，Pu)C 芯块裂纹愈合与温度的关系，由于压缩应力这种芯块穿过直径方向而破裂为两半。当时，破裂的两半芯块在 1570－1770K 温度和低的约 5MPa 压应力约束作用下保持 8－11h。然后，在室温和如前的同样条件下测定了破裂应力。根据数据分析得出的结论是，裂纹愈合是由一种容积控制的烧结机制在起作用。这与 4.5.3.1 节所述的第二阶段烧结机制一致。结果，即使这些结果适用于堆内裂纹愈合，仍由 Singh 在堆外研究了裂纹愈合的温度范围，和 Routbort 不得不提出温度转换方程(4-52a)。

• p. 333 •

(B) 堆内致密化的实验观测

已经评价过 0.5at%燃耗后一种常规制造的氮化物燃料中径向温度对堆内致密化的依赖(Blank，1991)。燃料是按照常规工艺流程制造的，即压碎和球磨碳热反应产物并随之冷压和烧结。使用方程(4-75a)和(4-76)，数据的分析给于图 4-67，该图作出在所指出的径向温度下致密化量 Δp_c(即平均的局部气孔率减少)与 $\log t^*$ 的关系曲线。落在一条曲线 $\Delta p_c(T,t^*)$ 上实验值 $\Delta p_c(T)$ 竟意外地表达为一条直线。连接 $\Delta p_c=0$ 与测得的 $\Delta p_c(T)$ 值的曲线指出在不同径向温度下堆内致密化 $\Delta p_c(t)$ 的局部时间定律。若这些致密化-时间曲线越过直线 $\Delta p_c(T,t^*)$，致密化即中止。

关于堆内稳定性优化的一种氮化物结构有如图 4-67 中虚线所大致指出的一条直线

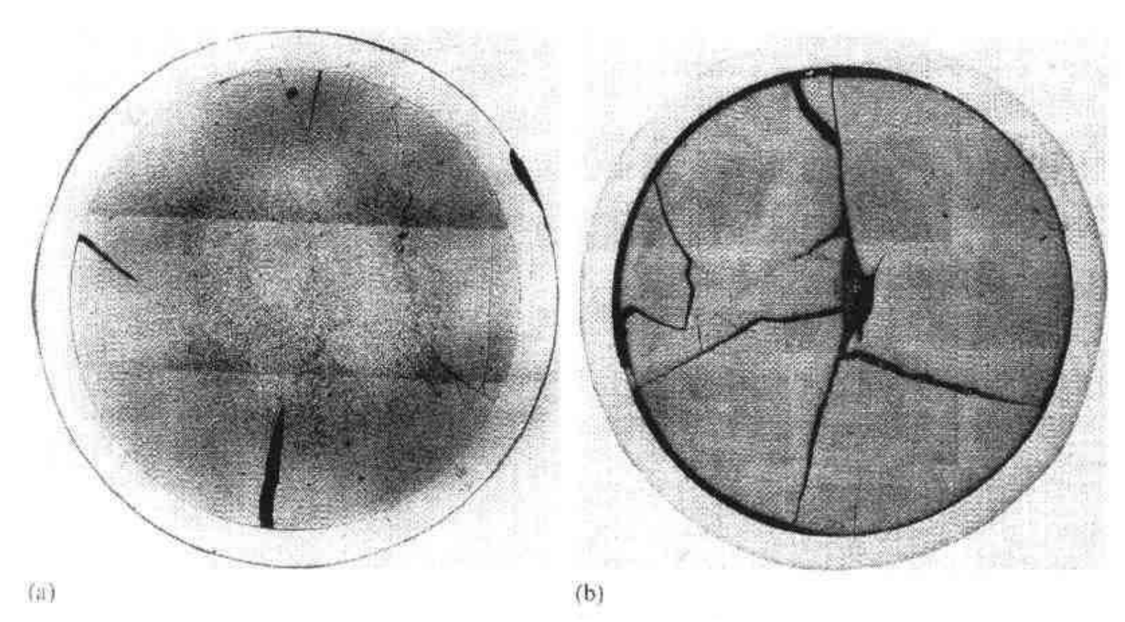


图 4-66 在寿期初(0.5at.%)和常规线功率下，He结合的MX型燃料中燃料重结构的例子(a)与(b)。4.7节附录中给出一种非稳定化碳化物中重结构之一例。(a)含290ppm氧的碳化物。在0.5at%和75kW/m时，结构演变已经处于B期末。(b)稳定化氮化物。在0.5at%和约87kW/m时，结构演变仍相当于B期初时情形

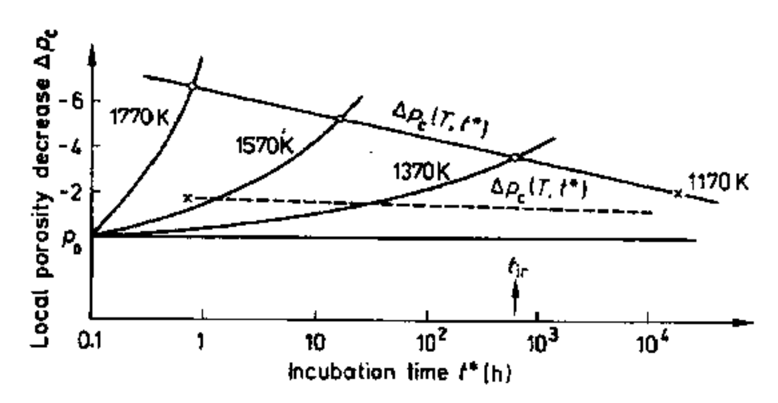


图 4-67 在一个氮化物芯块横断面中局部等温气孔率的减少Δp_c与方程(4-75a)中参数t^*的关系曲线，它定量地描述堆内致密化与晶界处裂变气体沉淀间的相互作用。当曲线$\Delta p_c(T,t^*)$与某一堆内致密化等温线相交时，该机制即中止。虚线相应于$T \leqslant 1770$K下的一种稳定化的氮化物结构，t_{ir}表示该实验中的辐照时间

$\Delta p_c(T,t^*)$。对碳化物燃料，$\Delta p_c(T,t^*)$线已不再是直线且以一个约20的倍数向左移动。

• p. 334 •

Dienst(1984)观测到，常规制造的碳化物堆内致密化主要中止在一个约10%残存气孔率处，这在相应的氮化物燃料中也是可靠的。近来，在比较各种常规生产的碳化物在A期和B期的堆内稳定性时，引入了关于堆内热稳定性极值T_{st}的现象学概念，一种给定燃料即有一个极值T_{st}(Blank 等，1986)。已发现，T_{st}依赖于燃料的氧和M_2C_3含量；对此的说明是，“T_{st}表示一种给定碳化物燃料的一种复杂性能，它与燃料的制造工艺以及最终的芯

块成分和结构有关"。

依据表 4-35 中所讨论和收集的机制，这种相当概括性的说明就显示出一种半定量的水平；并且，出于下述理由，我们原则上可以落实到 T_{st} 概念上：

(i) 在 B 期中起作用的机制相当敏感地依赖于燃料和燃料棒的整个参数组(依赖于燃料成分的性能，制造状态结构的堆内稳定性，棒设计参数和堆运行参数)，而用一个参数就表征了极复杂的最终燃料行为。

(ii) 如果并不正确地知道燃料参数(关于堆内稳定性的)，我们会误解在 $F \leqslant F_B$ 或甚至在 $F > F_B$ 时由辐照后检验所得到的燃料结构。假若制造的开气孔在 B 期初就迅速转变为较小的闭气孔，那么在结构区Ⅳ中具有 12%左右制造气孔率的非稳定化碳化物的燃料稳定性可以是假的。这种堆内致密化使间隙尺寸变大和燃料表面温度升高，见图 4-62 曲线Ⅱ。结果，这些闭气孔会因裂变气体沉淀而膨胀，燃料温度又降低。在 C 期开始时，这可以导致Ⅳ区中气孔率总量大致与制造状态时相同，可是先前的较粗大的开气孔已被许多小的晶界闭气孔所取代。这些对 C 期中裂变气体释放有较少影响，对补偿微观肿胀 M 几乎无影响。因此，在企图达到高燃耗的 He 结合碳化物和氮化物燃料中应该避免这样一种结构演变。

• p. 335 •

(C) 常规线功率 $50\mathrm{kW/m} \leqslant \chi \leqslant 80\mathrm{kW/m}$ 下 B 期中燃料性能的优化

取决于燃料性能和运行条件，B 期中的燃料使用性能可能是极不同的。下面将讨论常规情况。也归入 B 期辐照条件下的一种 He 结合空间堆燃料的特殊情况在 4.6.5 节中予以讨论。

为了把这节内容包括在内，确定出对 B 期末一种优化的燃料结构，它可作为 C 期时的长期燃料性能的起点，并试验性地提出一种方法，以了解到底可以实现一种怎样的预期的优化燃料结构。按照 Dienst(1984)的一个经验方法，使用一个直至间隙闭合的几何肿胀率 $S_r \approx 3\mathrm{vol.\%/at.\%}$ 来描述具有非稳定化结构气孔率的 He 结合碳化物芯块的间隙闭合情况。

当燃料-包壳发生接触和燃料表面温度 T_s 降至准稳态值 T_{sc} 时，适用于 C 期的结构区Ⅳ中燃料应该具有如下性能：

(1) 燃料必须仍有规定的制造开气孔率 p_0，即在 B 期中不存在或可以忽略堆内致密化。

(2) Ⅳ区和Ⅲ区界面应该大致位于一个相对燃料半径处

$$\rho_{\mathrm{R}} \lesssim 0.7 \tag{4-77}$$

这意味着在 C 期初时，属于Ⅳ区的外围燃料体积所占份额为 $\gtrsim 50\%$。

假如在 B 期初的某一燃料温度最高时刻满足这两个要求，那么在 B 期较低温度时和 C 期开始时它们也将是可靠的。通过调节三类参数来遵守这两个要求，这就得到图 4-62 曲线Ⅰ。这三类参数是：

(a) 在最高中子通量的轴向堆芯位置 z_m 处的燃料棒(反应堆)运行参数：线功率 $\chi(z_m)$ 和冷却剂温度 $T_{cool}(z_m)$。

(b) 燃料棒设计参数：包壳内半径 R_{icl}、包壳壁厚 d_{cl}、燃料芯块初始半径 a_0 和径向间隙宽度 δ_0。

(c) 燃料性能：晶粒尺寸 G_d、开气孔率 p_c 和燃料的堆内稳定性。

按照 4.5.3.1 节，最后一项性能是由三个量来表征的：烧结温度 T_{si}、制造气孔率 p_0 和气孔率在 p_0 处的减少速率 dp_0/dt。

假如，为由参数(a)和(b)所规定的条件提供具有性能(c)的一种燃料芯块，就能近似给出其径向温度分布

$$T(\rho) \approx T_s' + \Delta T_f(1 - \rho^2) \tag{4-78}$$

式中，$\rho = R/a_0$，$0 \leqslant \rho \leqslant 1$，也见方程(4-2)。满足条件(1)的条件是，在所要求位置 ρ_N 处温度必须与关系式

$$T(\rho_N) \leqslant c_{irr} T_{si} = T_{i0} \tag{4-79}$$

一致，见方程(4-52a，b)。在该径向位置处，燃料结构最初将以相当低的速率 dp_0/dt 致密化，随后速率将进一步下降。下一步必须确定 $T \leqslant T_{i0}$ 下直至致密化中止时的堆内致密化量 Δp_c，中止的原因是裂变气体沉淀到晶界中去。由下面关系式可以定义一个上限：

• p. 336 •

$$\Delta p_c \leqslant t^*(T_{si}) \frac{dp_0}{dt} = \delta p_0 \tag{4-80}$$

式中，δp_0 为可接受的致密化极限。

可以基于 4.5 节以及已转变为气孔率的 I 区和 Ⅱ 区以前的裂纹体积，来估计残存的裂纹体积和对燃料肿胀的各种贡献。这样即能表示出燃料状态的特征，把这作为研究 C 期中燃料性能的一个起点是一种足够的近似。

上述稳定性准则会得不到满足的两种主要情况是：

(A) 一种(非稳定化的)燃料运行在不会是稳定的条件下，即在寿期初已经发生了重结构。

(B) 一种稳定化燃料的正常运行方式在 B 或 C 期中因一种异常事件(瞬态)而被突然改变。

这两种情况的结果是类似的，即违反上述准则和燃料重结构。在情况(b)中，除结构变化外还伴随以一种突然的强烈气体释放。附录中示出和描述了一种碳化物燃料的结构，这种结构即起源于情况(a)。

4.6.3.2 C 期中含芯块的燃料棒性能

(A) 问题概述

He 结合的 MX 型燃料发展到今天，技术条件是燃料气孔率 15%—20%、低氧含量和线功率 $\leqslant$80kW/m，如 4.1.2 节所述。

除了欧洲快试验堆 DFR 和 RAPSODIE 的辐照实验外，直到 $\geqslant$12at%燃耗的 He 结合碳化物燃料的大部分辐照经验都得自美国的一个大的碳化物计划，这主要是在 1976—1983 年间于试验快堆 EBR-Ⅱ 中完成的(Simmons 等，1977)。含少量如 $\leqslant$0.05%氧的碳化物燃料(见 4.3.2 节)和燃料芯块有 13%和 19%的气孔率。寿期初的峰值功率在 98—109kW/m 范围和试验的两根燃料棒直径为 7.87 和 9.40mm。取决于燃料棒设计参数，在 12at%燃耗时包壳直径增加最大值为 1.5%—4%，释放裂变气体 30%—40%(Levine 等，1981；Nayak 等，1981；Petty 和 Latimer，1981a；Matthews 和 Herbst，1983)，见图 4-68。一

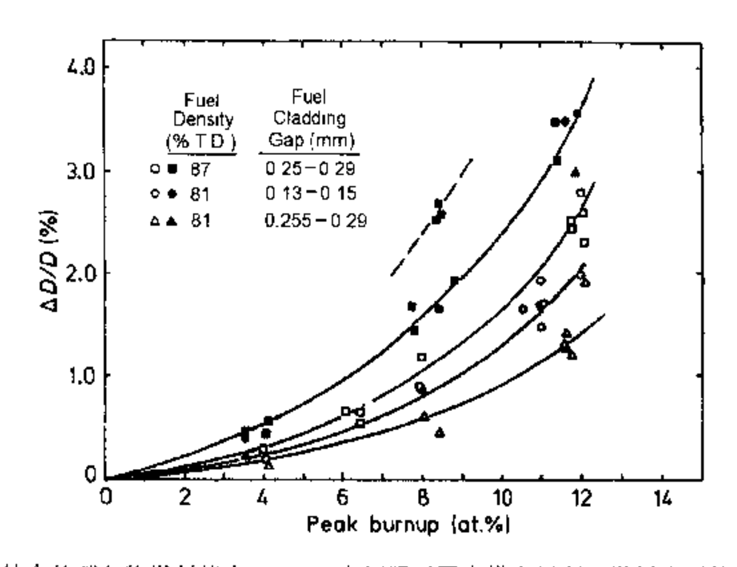


图 4-68　He 结合的碳化物燃料棒在 EBR-Ⅱ中辐照至图中横坐标所示燃耗水平的包壳最大应变 $\Delta D/D$。空心符号：棒径 7.87mm；实心符号：棒径 9.40mm（Petty 和 Latimer，1981a）

些碳化物燃料棒继续辐照至 20at.%燃耗而未破损（Harry，1983）。

相应的 He 结合氮化物在 EBR-Ⅱ中辐照至接近 9at.%燃耗的结果却不太明朗和不太成功。在一个辐照系列中，在 0.13mm 燃料-包壳直径间隙、密度为 94.2%和 88.5%的环状与芯块燃料和分别辐照至 8.7at%与 5.7at%燃耗的燃料棒上未观察到包壳破损（Bauer 等，1977）。可是在另一辐照系列中、含 87%与 92%密度芯块、有相同直径间隙的燃料棒在有些不同的辐照条件下于 5.4at%燃耗时产生破损。观察到在近于堆芯中部平面处包壳的小的轴向裂纹（Bauer 等，1979）。在环状芯块中，中心孔并未能用于补偿燃料肿胀。碳化物与氮化物的性能差异无疑指出，按照 4.6.3.1 节所说的原则，为了达到高燃耗而不破损，较硬的氮化物燃料确实需要一组优化出来的燃料性能（结构）、燃料棒设计和辐照条件参数。

· p. 337 ·

更近的 1984—1988 年间，含 15%气孔率的碳化物芯块燃料的一个 19 根棒的棒束在 KNK-Ⅱ堆（Karlsruhe）中以名义线功率 87kW/m 辐照至 7at%燃耗而无破损（Geithoff 等，1992）。1986—1988 年间在 FFTF（Hanford）完成了另一个碳化物芯块和振实燃料的辐照对比实验，见后 4.6.4 节。

自 1987 年开始在 Phenix 堆中辐照两种燃料棒设计并优化了的氮化物芯块燃料（Bernard 等，1988）。

自 1985 年开始在 EBR-Ⅱ堆中用 UN 燃料进行了一个十分不同的快堆辐照计划，此外自 1988 年开始在 FFTF 中开展美国空间堆计划（Truscello 和 Rutger，1992）。

迄今，He 结合的多孔碳化物和氮化物燃料在 C 期中性能代表着非氧化物燃料在快增殖堆中最重要的工程应用方向。若关注 4.6.3.1 节所述与 A 和 B 期有关的性能准则，C 期初时燃料芯块重结构证明Ⅰ区和Ⅱ区的区界为 $\rho_{\rm I}\approx 0.5$ 和 $\rho_{\rm II}\approx 0.7$。

除 4.4.4 节所述的高燃耗时的化学外，支配碳化物和氮化物燃料棒性能的主要机制收集于表 4-37 中。现在列入燃料棒性能的很重要的新观点是燃料-包壳机械相互作用（FCMI）。

表 4-37 燃料和包壳中对 FCMI 有贡献的参数和机制

燃料	包壳
参数	
燃料制造:化学成分、稳定的气孔率、晶粒尺寸	包壳制造:冶金学、热处理、冷加工
芯块几何尺寸	包壳几何尺寸
裂变率 dF/dt	快中子通量 Φ
燃料表面温度 T_s	包壳温度 T_{cl}
机制	
在约束 μ_2 和 μ_3 作用下的裂变气体肿胀	辐照蠕变
裂变气体释放	
由燃料气孔率 p_0 对肿胀 M 的补偿	空洞肿胀 热蠕变
由堆启动和停堆造成的裂纹体积 γ 的生成	塑性变形
相互作用的应力场	
$\Gamma(F, \sigma_{hc})$	$\frac{\Delta D(\Phi, \sigma_t)}{D_{cl}}$

· p. 338 ·

为了正确研究 FCMI,不得不考虑包壳中径向、切向和轴向应力分量 σ_r、σ_t 和 σ_z 以及由方程(4-16)的 ΔT_{cl} 造成的热应力,σ_z 含燃料与包壳间的轴向摩擦力。示于表 4-37 中的应力体系和机制是造成包壳一侧变形(见图 4-68)和另侧对燃料以约束 σ_{hc} 的原因。在本卷第 6 章中研究包壳的应力与变形,第 10 章中研究它们在建模中的应用。作为涉及 σ_{hc} 的应力之一例,方程(4-81)给出 σ_{hc} 与包壳切向应力的关系式。由包壳外径 D_{cl} 和包壳厚度 d_{cl} 确定应力 σ_t。如果研究壁厚中面位置的 σ_t,我们有

$$\sigma_t = \frac{\sigma_{hc}}{(x^2 - 1)}\left[1 + \frac{4}{(1 + x)^2}\right] \tag{4-81}$$

式中,$x = D_{cl}/(D_{cl} - 2d_{cl})$。

当 σ_t 受到包壳材料屈服应力限制时,可以通过改变包壳几何尺寸来调整允许的最大约束 $\sigma_{hc} - \sigma_{hc\,max}$。为了安全运行至一给定目标燃耗,这种调整是燃料棒设计中的一个重点。取 $\sigma_t \approx 350\text{MPa}$,$D_{cl} = 9.0\text{mm}$ 和 $d_{cl} = 0.6\text{mm}$,则给出 $\sigma_{hc\,max} \approx 50\text{MPa}$。通过减小 D_{cl} 为 7.0mm 而不改变 d_{cl},$\sigma_{hc\,max}$ 值可增至约 70MPa。

但是,假如包壳空洞肿胀所致的径向扩张增长率 dD_{cl}/dt 超过燃料径向肿胀率,方程(4-81)就失去其意义。如果这种情况发生在约束作用状态下的一个较长肿胀期之后,包壳与燃料之间就失去了接触压,这引起两个后果:

(i) 当约束 σ_{hc} 接近于零时,P_2 和 P_3 族裂变气体泡将膨胀到新的平衡尺寸。在一时间 Δt 中,肿胀率一直增大到相应于自由肿胀情况下的值为止。

(ii) 燃料与包壳间接触压的丧失会部分地重新打开为一径向间隙 δ 和按方程(4-3)使传热系数 h 减小并因此使方程(4-1)的燃料表面温度 T_s 升高。除(i)之外,这还将进一步增大裂变气体肿胀。即使当间隙 δ 又发生闭合,燃料肿胀率也将大于约束未丧失期间的值。在 1976—1983 年间的美国碳化物燃料棒辐照中发现了因空洞肿胀而丧失约束的证据

(Louie，1987)。

下面，对于稳定的气孔率于C期中在裂变气体释放和肿胀补偿方面所起作用给出一个简要说明。与C期中燃料有关的以及收集于表4-37中的其它机制在4.5节中已予讨论。

·p.339·

(B) 大约14%—20%范围的稳定气孔率的作用

在4.3.3节中对烧结(制造)中关于稳定的气孔的条件，在4.5.3.1节中对开气孔率的作用、第二阶段烧结机制以及在寿期初因堆内致密化烧结的继续，和在4.6.3.1节中对在MC与MC中有关堆内致密化的一些实验观测结果，均已作过说明。这些部分现象方面的讨论无需气孔率的定量描述就已完成。

然而，为了量化在C期中稳定的气孔率，特别是在Ⅳ结构区中的作用，燃料结构的一个定量模型及其随燃耗的变化需要把晶粒尺寸、开气孔和闭气孔率以及相关的燃料自由表面积和晶界表面积联系起来。

按表4-37，这样一种描述需要研究：(i)气体释放机制；(ii)晶界肿胀μ_3机制；(iii)微观肿胀M机制；(iv)由气孔率$p(F)$补偿M的机制。在14%—20%气孔率情况下，一种结晶固体已经是一种相当致密的物体，它由相互连接的两相构成：(a)由晶粒与晶界组成的固体；(b)相互连接的气孔通道系统。这样一种多孔固体的有关性能可以用简单的理想的模型结构给予说明，这种模型早先已用于第二阶段致密化的最初研究中(Coble，1961)。假定所有晶粒都具有以十四面体填充空间的相同几何形状与尺寸。假定气孔率分布为一个相互连接的通道系统，通道具有恒定直径d_{ch}和横截面积$\pi d_{ch}^2/4$，并且沿着十四面体的棱边分布。这种结构由两个参数——通道长度l_{ch}和通道直径d_{ch}来表征。如果我们想到在十四面体的六个角处有一个规则的截顶八面体，则能使其几何形状形象化体现出来。这就导致十四面体外表共含六个边长为l_{ch}的正方形面和八个边长为l_{ch}的正六边形面。这就给出36条长度为l_{ch}的晶粒棱边，气孔通道就沿这些棱边安置。由此模型，下述各量能作为l_{ch}及d_{ch}的函数计算出来：

(i) 总开口孔率p_0的份额：

$$p_0 = \frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\left(\frac{d_{ch}}{l_{ch}}\right)^2 \tag{4-82a}$$

(ii) 每单位体积中的晶界表面积A_{gb}(注意：由于每个晶粒表面均为两个晶粒共用，所以A_{gb}已含一个因子1/2)：

$$A_{gb} = \frac{3}{8\sqrt{2}\,l_{ch}}\left(1 + 2\sqrt{3} - 6\frac{d_{ch}}{l_{ch}}\right) \tag{4-82b}$$

(iii) 每单位体积中的气孔通道表面积A_{pc}：

$$A_{pc} = \frac{3\pi}{2\sqrt{2}}\frac{d_{ch}}{l_{ch}^2} \tag{4-82c}$$

(iv) 平均晶粒直径G_d：

$$G_d = 2.785 l_{ch} \tag{4-82d}$$

作为一例，图4-69给出对晶粒尺寸$G_d = 6\mu m$和开气孔率范围为12%—21%时上述各量的变化。比值A_{pc}/A_{gb}随气孔率的变化指出在这些较高气孔率情况下气孔通道表面积

对于裂变气体释放的重要性。

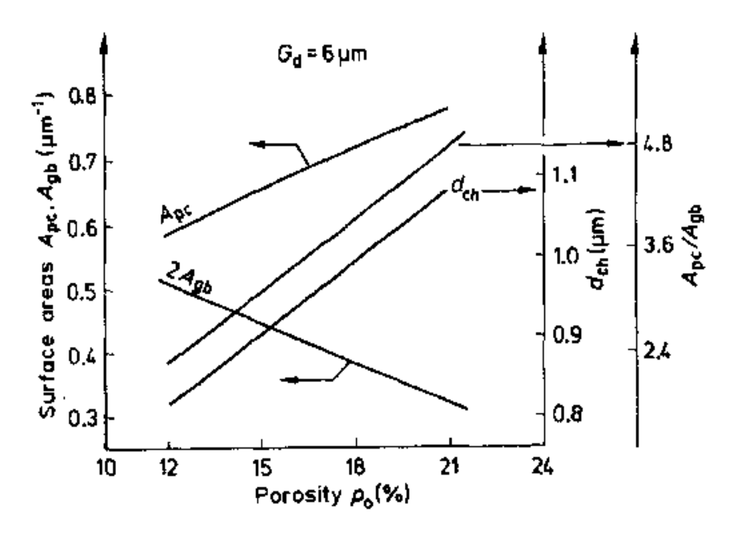


图 4-69　结构参数[方程(4-82a—d)]的变化。在气孔率范围 $12\% \leqslant p_0 \leqslant 21\%$ 内,关于由等尺寸的十四面体晶粒和沿晶粒棱边的气孔通道构成的一种模型构造,其气孔通道直径 d_{ch}、每单位体积中的气孔通道表面积 A_{pc} 和晶界表面积 A_{gb}($\mu m^2/\mu m^3$)以及比值 A_{pc}/A_{gb}。晶粒尺寸 $G_d = 6\mu m$。比值 A_{pc}/A_{gb} 与 G_d 无关

微观肿胀 M 可被假定为简单地增大晶粒直径 G_d。直到晶界气泡相互连接并通入气孔通道系统为止,晶界肿胀将正比于晶界表面积 A_{gb}。可是,来自制造的 A_{gb} 中的一定部分 A_{gb} 已经被闭合的晶界气孔所遮盖[未计入方程(4-82a)中],因而这些必须考虑在肿胀和气体释放中,见下面小节(D)。当然,方程(4-82a—c)各量能够得自于如 4.5.3.1(B)节所引证文献中叙述的相互连接的两相物体真实构造的一种更精确处理。然而,如果实际的晶粒尺寸分布在份额最大的晶粒尺寸处具有一个足够窄的峰,那么在许多情况中上面采用的简单模型构造就能作为模拟 C 期燃料性能的一种初步近似。

· p. 340 ·

(C) 约束作用下的肿胀和气孔率对肿胀 M 的补偿

约束作用下的肿胀以及由燃料制造气孔率对它的部分补偿的一种精确处理需要复杂的模型,这种模型由于引入许多和不确定的参数而难以应用。Ronchi(1979)做过这方面的尝试。更惯用一种半经验方法处理这一问题。通过把一个燃料横截面分为同心环的Ⅳ和Ⅱ结构区,关于连续的各燃耗增量计算出每个结构区与相邻结构区间的肿胀及弹性-塑性相互作用,从而完成必需的(理论的)肿胀平衡。最外环燃料与包壳间的相互作用提供约束 σ_{co},该约束由包壳作用在燃料上。这又是燃料棒建模的一个问题。

因此,肿胀补偿的唯一局部机制就概括为它发生在每个环单元中以及约束将按外部参数来解出。按 4.5.1.2 节中方程(4-36)与(4-37),局部肿胀量给出为

$$\Lambda(F,T,p_0,\sigma) = M(F,T,\sigma) - \lambda(F,T,p_0,\sigma) \tag{4-83a}$$

式中,参数 F 和 T 含意同前,p_0 为 C 期初时留下来的制造气孔率。它即是上节(B)中所描述的相互连接的气孔通道系统。应力 σ 在此为一个当量值,它与包壳约束近似有下述关系:

· p. 341 ·

$$\sigma \approx \frac{\sigma_{bc}}{1 - p_0} \tag{4-83b}$$

在气孔率变化 dp 与一个燃耗增量 dF 间的一个简单的直观相互关系中，我们假定 dp 与燃耗 F 时的实存气孔率量 $p(F)$ 有关

$$\frac{dp}{dF} = -Kp \tag{4-84}$$

因子 K 可称之为补偿参数。方程(4-38b)给出方程(4-38a)的 λ 关系式。在积分限 p_0，F_B 和 p、F 间积分方程(4-84)并代入方程(4-38b)，有

$$\lambda(F, T, p_0, \sigma) = p_0\{1 - \exp[-K(F - F_B)]\} \tag{4-85a}$$

式中，F_B 为 B 期末时燃耗，补偿参数 K 含变量 T 和 σ。假定 K 与 σ 间有一线性关系式似乎是合理的

$$K = k_0 + k_1\sigma \tag{4-85b}$$

式中，k_0 为必要时用以满足一种可能的堆内致密化的需要，否则 $k_0=0$；k_0 和 k_1 应该含有机制中的温度依赖关系。原则上，对于某一给定燃料，由一种适当的辐照实验，即通过比较辐照前后的燃料(芯块)密度、气孔率和几何尺寸测量结果，能够求出补偿参数 K 的值。通常，这需要按照方程(4-83a)在燃耗 F 后的一种肿胀平衡，即确定该方程三项中的至少两项。仅有少量实验结果可用，K 的误差相当大。

按照方程(4-85b)，只有参数 k_1 留待用以量化补偿机制。由于在外压作用下多孔陶瓷体的致密化过程发生变化，特别是对于含 13%—20%稳定气孔率的芯块，所以由热压模型开始似乎是合理的。好像合适的两个模型是 Wilkinson 和 Ashby(1975)的指数定律蠕变模型以及 Coble(1970)的扩散模型。

乍看起来，选择指数定律蠕变模型似乎是有吸引力的，因为能利用 4.5.3.3 节的测定的辐照蠕变定律，见 Dienst(1984)。在此情况下，我们令 $k_1=fA_c$，式中 f 是一个已知的常数因子，A_c 是表 4-31 的一个值。但是，考虑 4.5.3.1 节讨论过的第二阶段烧结和堆内致密化机制，从物理学角度看，Coble 模型像是一种更合适的近似(Blank，1986)。鉴于方程(4-85b)中 σ 的计算值和量 K 的实验误差方面的不确定性，基于计算出的或估算出的 k_1 数值难于在这两种模型之间作出抉择。在物理学上，这两种模型间的较重要差别来自如下事实，即辐照蠕变模型中，在 $T \leqslant 1170$K(在氮化物燃料中对应于更高温度)时，碳化物燃料中的肿胀补偿与温度无关。这好像未必是依据方程(4-52a)得出的，而应该使用 Coble 的扩散模型，它与一个堆内激活焓——金属空位迁移焓 ΔH_m^v 有关。这就导致多孔碳化物和氮化物中补偿机制的温度依赖关系降低到始自约 $0.35T_m$。

• p. 342 •

(D) 裂变气体释放

对于 C 期来讲，裂变气体释放是一种特别关注的复杂现象。它必须联合几个机制来描述，所用模型应该通过给定燃耗下的裂变气体分析来校核。对辐照过的 MX 型燃料中保持的 Xe 与 Cs 径向分布的辐照后分析检验期间，反复地进行电子探针微观分析，例如见 Kleykamp(1979a，b)，Walker(1979，1983)，Coquerelle 和 Walker(1979，1980)及图 4-70。

通常用方程(4-82a)—(4-82d)的模型构造来讨论多孔燃料的裂变气体释放的基本状况。关于每单位体积的晶粒表面积 A_{gs}，上述方程给出

$$A_{gs} \approx \frac{6.8}{G_d} \tag{4-86}$$

裂变气体释放包括两种机制:(a)晶粒中基本的裂变气体动力学;(b)除了通过由芯块外表面的直接反冲造成的一个恒定的小释放份额外,它与燃料结构的关系。由 4.5.3.4—4.5.4.5 节,按照晶粒中的裂变气体动力学,对一个半径 r_G 的球形晶粒,其单位体积的气体产生率为 $dG_0/dt=\beta dF/dt$,β 为 Xe 和 Kr 的裂变产额,dF/dt 为裂变率,则有

$$\frac{dG_0}{dt} = \frac{dc(r,t,T)}{dt} + \frac{dG_1(r,t,T)}{dt} + \frac{dG_2(r,t,T)}{dt} + A_{gs}j_{gs} \tag{4-87a}$$

式中,dc/dt,dG_1/dt 和 dG_2/dt 分别表示在燃料晶格内动态溶解中的和在生长着的 P_1 与 P_2 气泡中气体的慢变化;最后项 $A_{gs}j_{gs}$是穿过晶粒表面的气流原子流,它是由邻近晶粒表面 $r=r_G$ 处的气体浓度梯度驱动的:

$$j_{gs} = D_g \,\mathrm{grad}\, c(r_G,t,T) \tag{4-87b}$$

该最后项也是造成气体释放率 dG_r/dt 的原因。

取决于晶粒的环境即燃料结构,dG_r/dt 是方程(4-87a)右端末项的 f_{pc}份额,即

$$\frac{dG_r}{dt} = f_{pc}A_{gs}j_{gs} \tag{4-87c}$$

式中 $f_{pc}=1-f_{gp}-f_{gb}$,并且 dG_r/dt 是释放到开气孔并进而释放到裂变气体空腔中去的。晶粒表面积 A_{gs}的相应份额是

$$f_{gb} = \frac{2A_{gb}}{A_{gs}}, f_{gp} = \frac{A_{gp}}{A_{gs}}, f_{pc} = \frac{A_{pc}}{A_{gs}} \tag{4-87d}$$

在下面(i)和(ii)段中分别讨论 $p_0\leqslant 10\%$和 $p_0>12\%$时燃料结构的实质。最后在(iii)段中将简要说明燃料横断面中的裂变气体释放。

(i) 低气孔率 $p_0\leqslant 10\%$。按照图 4-50,没有(或极少有)开气孔通道,因而方程(4-87c)中 $f_{pc}\approx 0$。只有当按方程(4-87b)足够的裂变气体被积累在晶界中并且演变为一个连通了气孔边缘通道和晶粒表面气孔的体系时,气体释放才能开始。所以,在这些较低气孔率下,裂变气体释放的开始将由示于图 4-54b 中曲线 $T_3^*(F)$描述。在这种情况中,在裂变气体释放能开始之前,需要一定量的晶界肿胀 μ_3。

• p. 343 •

图 4-70 示出一种 He 结合的碳化物燃料在 5at.%燃耗时其横断面中保留的 Xe 与 Cs 的典型分布。这种燃料的制造气孔率近于 13%,但由于堆内致密化,寿期初在结构 Ⅲ 和 Ⅳ 中气孔率减少到约 10%,这是因为碳化物相当"软",即它含 1300ppm 氧和只有 3%M_2C_3。在寿期初失去的气孔率,在 C 期中通过晶界肿胀面在 Ⅳ 区部分地"再生",在 Ⅲ 区则由晶界与穿晶肿胀所遮蔽。图 4-70 中用阴影示出 Xe 数据的分散带。为清楚起见,略去了由电子探针得到的各数据点以及 Cs 的数据分散带。为说明 Cs 与 Xe 数据同燃料结构的关系,图中指出结构区 Ⅰ、Ⅲ 和 Ⅳ。相对燃料半径 ρ 在横坐标上用的标尺是 ρ^2,所以 Xe 曲线以上至 100%纵坐标线的面积就表示释放的 Xe 量。该量约为 43%,事实上如果对气泡中裂变气体的影响进行修正的话,该量应小些,即乘以一个约 0.9 的因子(Ronchi 和 Walker,1980)。

结构区交界处示出强烈的曲线斜率变化。Xe 和 Cs 的类似径向分布源于这样一个事实,即部分 Xe 同位素是 Cs 的子系产物。在 Ⅲ 和 Ⅰ 区间 Xe 和 Cs 曲线均有一个相当不连

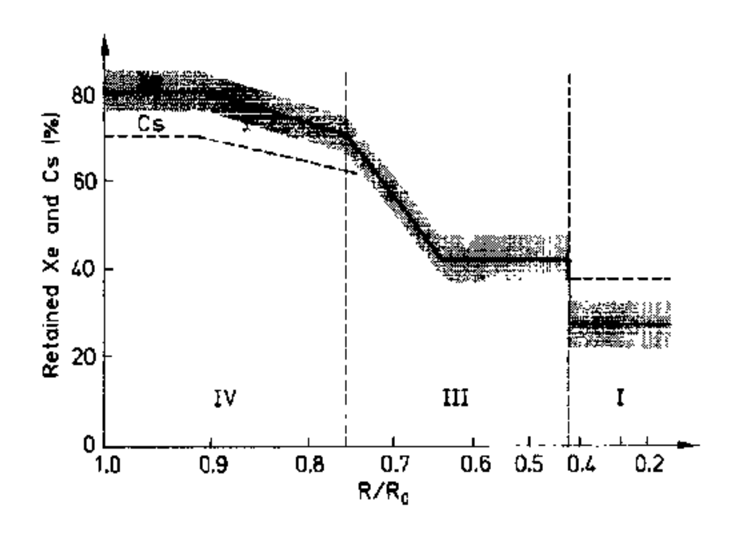


图 4-70 由一个 5at.%燃耗的 He 结合碳化物燃料横断面所保留的 Xe 与 Cs 的半示意径向分布。燃料半径标尺为$(R/R_0)^2$，曲线以上至纵坐标 100%的面积相当于已释放的 Xe 和 Cs 量。数字Ⅳ、Ⅲ和Ⅰ指表 4-34 的结构区

续的下落。事实上，这种下落能用于辨别其结构区界，而陶瓷金相法就难于作到这一点。在DFR 中以 $\chi_{max}\approx$130kW/m 辐照过的 MX 型燃料氮化物和碳氮化物上以及在 RAPSODIE 中以 75—90kW/m 辐照过的碳化物上都观测到了类似于图 4-70 中的行为。在所有研究的情况中，结构区Ⅰ的燃料表明，(0.1—0.2)wt%的 Xe 与范围为 3at%$\leqslant F\leqslant$12at%的燃耗无关(Walker，1983)。这就提示，在超过 3at%燃耗时，结构区Ⅰ的气体释放率等于其裂变气体产生率。

事实上，这能用一个简单的稳态模型来校核。当气体产生率与服从于方程(4-87a)的气体原子流达到平衡时，在一半径 r_G 的球形晶粒中每单位体积中的裂变气体量 c_{Xe}给出为

· p. 344 ·

$$c_{Xe}=\frac{r_G^2}{15D_g}-\frac{dG}{dt} \tag{4-88a}$$

和达到此平衡的孕育时间 τ 的数量级为

$$\tau\approx\frac{3}{5}\ \frac{r_G^2}{6D_g} \tag{4-88b}$$

由这两个关系式就能得到在结构区中裂变气体行为方面的数据。在Ⅳ区，即在温度 $T_s\leqslant T\leqslant T_2^*(F)$处，燃耗期 C 条件下的孕育时间 τ 变得如此之大，以至于燃料晶粒直至最高燃耗时也决不会达到平衡。相反，取决于燃料棒设计、燃料性能和运行条件方面的详情，Ⅰ区中的孕育时间 τ 比如说可以达到 20 至几千小时之间。此外，方程(4-88a，b)表明，c_{Xe}和 τ 均随晶粒半径的平方而增大。这应该认为是，制造时一种燃料就具有了既定的、或高或低的裂变气体释放率。

(ii) 制造气孔率 p_0>12%。具有多孔稳定的制造状态燃料结构的碳化物和氮化物，显然尚未试验至高燃耗和进行试验后的详细分析。假如在可与以前辐照计划相比的条件下辐照的话，与以前低氧含量(<1000ppm)的碳化物相比，它们在寿命前期的裂变气体释放

应该多少高些，见图 4-71。在任何情况中，方程(4-88a,b)都是可靠的。

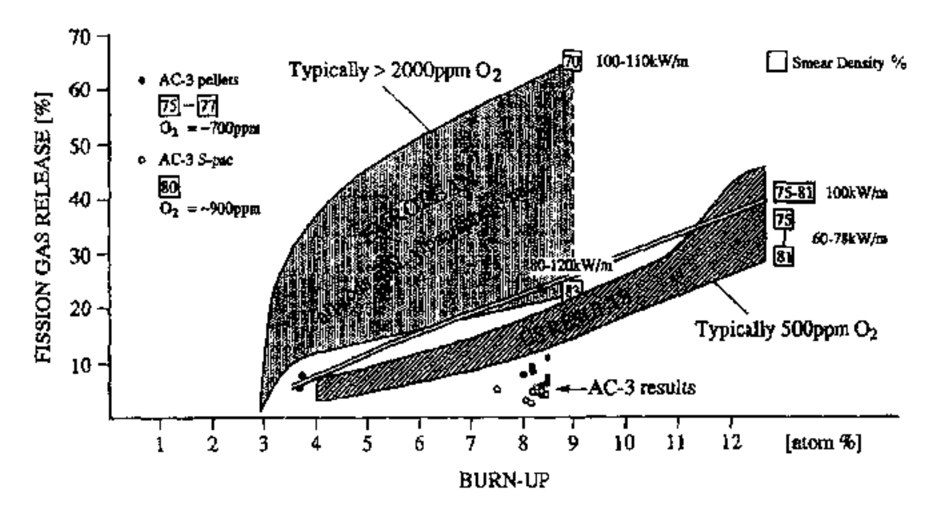


图 4-71 混合型碳化物燃料的裂变气体释放趋势的比较，取决于燃耗、来源、线功率、密度和氧含量[根据 Herbst 和 Stration(1986)]

每单位体积燃料结构(包括气孔率)总的裂变气体原子流为 J_{pc}，它立即释放到由方程(4-87c)给出的气孔通道中，因此，

$$J_{pc} = A_{pc} \cdot j_{gs} \tag{4-89a}$$

进入晶界中的总原子流 J_{gb}成为

$$J_{gb} = 2A_{gb}j_{gs} \tag{4-89b}$$

因为一个晶界由两个晶粒吸取气体，所以上式中有因子 2。

根据图 4-69 中比值 A_{pc}/A_{gb}随气孔率的变化得出的结论是，当 $p_0 \gtrsim 12\%$时，对直接释放起作用的气孔通道表面积[1] A_{pc}总是大于对释放到晶界表面 $2A_{gb}$中起作用的晶粒表面积。

• p. 345 •

为描述气体释放，方程(4-89a,b)必须用于一个燃料截面径向的整个温度范围 $T_s \leqslant T \leqslant T_c$ 上。因此取决于 T，Ⅳ区和Ⅲ区中的晶粒在燃耗期 C 中将达不到其稳定状态。所以，现在方程(4-87b)不得不取自依赖于时间的扩散方程

$$D_g \Delta c(r,t) + \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{4-90}$$

的解。此外，如果辐照期间例如由裂变率的某种较慢或较快变化造成温度变化，那么还必须考虑燃料基体的动态溶解中气体浓度的响应、气体释放率的变化和气泡族 P_1 与 P_2 肿胀的变化。相应的算法研究属于裂变气体建模范畴。特别是瞬态期间裂变气体行为的建模更是一个特殊范畴，对于 MX 型燃料这方面尚无很大进展。这类研究的基础是充分了解稳态时的裂变气体行为，如见 Ronchi(1987)。在氧化物燃料中，裂变气体释放的建模已获得良好进展，如见 Wood 和 Matthews(1980，1981)。然而，许多氧化物燃料性能的计算机程序连同 FBR 与 LWR 辐照历史的大数据库一起的详细比较表明，这些程序用于 MX 型燃料是受到限制的，理由如下：

1) 原文为晶粒表面积，有误。——译者注

(a) 由于强烈得多的裂变气体再溶解，氧化物燃料的裂变气体动力学显著地不同于MX型燃料。

(b) 快堆的混合型氧化物运行在更高些的温度和更大些的温度梯度下，造成强烈的燃料重结构。现在低氧含量的、运行在线功率 $\chi \leqslant 80$kW/m 的 MX 型燃料不存在这种情况。

(c) 虽然 LWR 的 UO_2 燃料运行在可与碳化物及氮化物相比较的温度范围，但是，除上述(a)项外，UO_2 燃料有低得多的气孔率（≤6%）、较低燃耗和极不相同的径向燃耗分布。在 4.5.4.5(A)节已说明了仍然存在的某些类似性。

(iii) 在一个燃料横断面中气体释放对温度的依赖。为了得到一个燃料横截面径向位置 R 处和属于燃耗期 C 的燃耗 F 时的裂变气体释放 $G_r(F,R)$，明显的是，需要积分与时间相关的扩散方程(4-90)，并考虑到燃料横截面径向位置 R 处的辐照历史。

能容易处理的唯一简单情况是：当 I 区中径向位置 R 处(温度为 T)的裂变气体动力学达到其稳态和裂变气体产生率等于气体释放率时，计算出此时的辐照时间。然后，我们能用方程(4-88b)并比较孕育时间 τ 和等效满功率天数 $t_{ir}(F)$：

$$t_{ir}(F) = F\rho_m \pi a_0^2 \frac{1-p_0}{\epsilon\chi} \tag{4-91}$$

式中，ρ_m 为重金属原子密度，$\epsilon = 3.289\times10^{16}$裂变/(Ws)。

4.6.4 使用颗粒燃料的燃料棒

· p. 346 ·

大体上，除了极少数的例外，球形颗粒填实燃料与具有相同化学成分、密度和化学计量的芯块燃料在相似的运行条件下有着极相似的行为(Herbst 和 Stratton，1986)。尚无可用的球形颗粒填实的氮化物性能，但至少一个试验在准备中(Prunier 等，1990)。

4.6.4.1 重结构、气体释放和氧的作用

堆内重结构的进程与芯块燃料的类似。在合适的线功率和温度条件下，能够观测到由 Ronchi 和 Sari(1975)所提出的重结构模型的所有四区结构(见表 4-34)。主要不同点是，自寿期初开始燃料就处于与包壳接触状态($\delta_0=0$)和在寿期末外缘处至少保留下来一圈大球形颗粒。寿期初整个燃料柱均匀分布有 20%—25%的气孔率，重结构以球-球接触点的“烧结”开始。在这些点处形成网络并最终导致完全烧结而近于成为固体，但在燃料柱中心处成为多孔区。对于辐照期 A 和 B，这样的重结构就代替了如 4.6.1.2 节所描述的芯块燃料的初始开裂、更位和裂纹愈合以及燃料-包壳间隙的变化。而中心区域的行为，则与产生同样重结构现象的芯块燃料相类似，即气泡生成、气孔迁移和晶粒生长。

中心区域和部分烧结出来的周围环状带可以开裂和再愈合，但是径向裂纹并不穿入外围未重结构的厚环状带。中心区域的半径取决于线功率、温度和辐照时间，它能用球形填实燃料性能程序 SPECKLE V (Deiss，1988)良好预示出来。在该模型中，球形颗粒间的收缩用表面积、体积和晶界扩散、蒸发-凝聚、热压的经典理论来模拟(Matthews，1979)。为建立最终的热导率模型，认为中心烧结区是在收缩比(收缩的厚度与球颗粒直径之比)达到值 0.45 时形成的，此时球颗粒周围空间是填满的。在此内部区中，即取其热导率为有类

似气孔率的芯块燃料的热导率。取决于温度和线功率，已致密化的中心区因气孔迁移和裂变气体气泡的生成将显示出气孔率增大，并将表现出与芯块燃料类似的晶粒生长和金属裂变产物沉淀的模式。

性能的第二个有力标志是裂变气体释放。在球颗粒填实或振实(振动填实)的碳化物燃料情况中，与芯块燃料的差别似乎为化学成分及运行条件所掩盖。良好说明的若干可用数据的细心研究似乎表明，燃料化学成分比燃料形式(芯块或颗粒)对裂变气体释放所起作用大得多。例如，与"欧洲"产品相比，美国的碳化物燃料中所见到的较低裂变气体释放(图4-71)就能归结为这些燃料的低氧含量(较低扩散率)。图4-71给出裂变气体释放与燃耗的关系，它收集了美国、英国、德国和瑞士所完成的若干来自快、超热与热通量实验的数据。该图表明，在3.5%—10at%范围内，裂变气体释放近于线性增多；它还随着线功率的提高及有效密度的降低而增多。颗粒燃料数据较分散(由于运行条件变化范围宽)，但基本上均落在相同的界限之内。

· p. 347 ·

事实上，如后所示，具有低氧含量的颗粒燃料也表现出如所预料的低的气体释放。在直接比较球颗粒填实和芯块燃料的那种情况中，裂变气体释放是类似的(Delbrassine 和 Smith，1980)，或者是球颗粒填实燃料的较低(Mason 等，1993)。对此结果的一种解释仍需予以证实，这种解释的假说是：(i)预计的颗粒充填中较低热导率(较高中心温度)由始自寿期初的燃料-包壳接触补偿掉了；(ii)由于不存在芯块-包壳间隙体积向燃料中心的那种移动，重结构较少存在；(iii)由于烧结成为类芯块基体，球颗粒填实燃料的热中心区迅速地"聚拢"。

除非线功率过高，否则在球颗粒填实燃料中通过α射线照相所测得的钚再分布如同芯块燃料的一样。发现富α材料的聚集发生在某一给定半径处，即或者在重结构区的边缘处，或者在最外圈大球颗粒的内侧处。在芯块燃料中也见到了类似效应。在初始具有15%钚的燃料中，以电子探针测得22%的Pu/(U+Pu)峰值。如镅这样的较高原子序数的锕系元素对α峰作出显著贡献(Flückiger，1980)。裂变产物的迁移或聚集类似于芯块燃料。会发生径向的铯迁移，但如发生轴向的铯迁移的话，则与芯块燃料的可比较性就大大减少了(Mason 等，1993)。

1.6.4.2 燃料-包壳机械相互作用及有关问题

区别于芯块的球颗粒填实燃料，也形成它自己的FCMI。对于相近的有效密度情况，发现了相近的总包壳应变[每at%燃耗，一定的肿胀(1.4±0.3)%]。这里不管燃料始自寿期初即与包壳相接触的事实——它指出具有20%—25%分布的气孔率的颗粒床补偿了部分早期肿胀。在快通量条件下，任何燃料肿胀还会由包壳的空洞肿胀所掩盖，因为后者"超过"了前者。明显更均匀的颗粒燃料充填提供了一种光滑的包壳轮廓，而不存在在中等至高燃耗下所见到的芯块燃料棒表面的那种芯块-芯块界面处环脊(见图4-72)。

规定的超化学计量碳化物燃料(为避免金属相和改善肿胀行为)能转移过剩的碳到燃料-包壳界处，从而造成不锈钢包壳的渗碳和脆化，特别是在包壳温度超过870K时。对芯块和球颗粒填实燃料棒，这种情况都是存在的。在He结合的燃料棒中，这种碳转移是经由气相或固态接触而发生的。以高碳和氧含量的球颗粒填实碳化物在高的运行温度



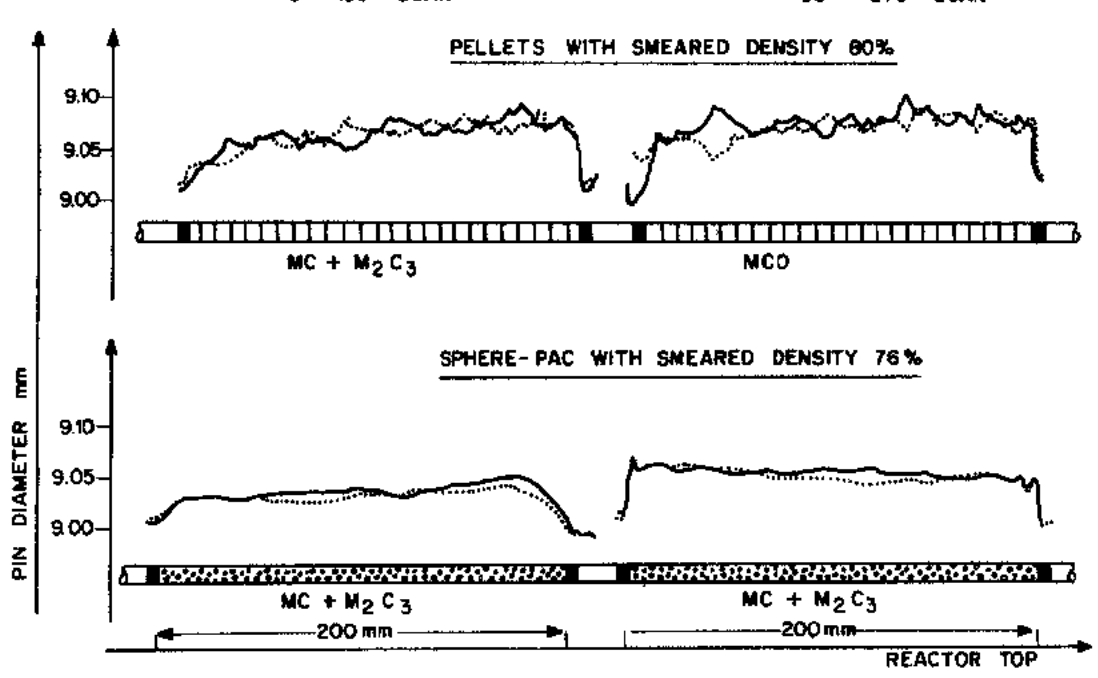


图 4-72　装芯块燃料的碳化物棒(上图)和振实燃料的碳化物棒(下图)的棒径轴向轮廓。这两种棒均在超热中子通量中及相同条件下辐照至 6at%燃耗。芯块燃料在芯块-芯块界面处造成环脊状包壳变形,而振实燃料的包壳上无可见的局部变形

(920K 峰值包壳温度)的最早试验给出,包壳严重渗碳,包壳内层含碳达到 2.6wt%,渗碳深度达到包壳壁厚之半。后来,通过使用含(10±5)%M_2C_3 和<0.1%氧的燃料,能使吸碳量减至 0.5wt%左右。在渗碳最厉害的包壳内表面上发现了穿晶裂纹,这种裂纹沿着渗碳了的晶界而在晶间扩展。改进的包壳合金的使用以及当今对燃料的化学计量与较低氧含量较严密的全面控制,对显著减少直到高燃耗时的渗碳作出了贡献。

• p. 348 •

球颗粒填实碳化物燃料的瞬态行为尚未进行过试验研究。上面所报道的已改进的 FCMI 和靠近包壳的燃料中不存在径向裂纹,都是瞬态性能的一种可能改善的标志,当然这必须以适当的实验加以证实。在严重渗碳的包壳情况中,发生了一些稳态破损而造成钠进入包壳,但检测不出燃料流失。以模拟材料和 UO_2 材料所进行的堆外试验已经表明,在干状态(无冷却剂)下由一个大裂纹(5×细粉直径)有块状燃料流失,但通过由冷却剂润湿和初始烧结(稍形成收缩,即极其小量的收缩但在燃料横截面上是可看得出来的),这种燃料流失能减至毫克量级(细粉立即覆盖在裂纹处表面上)。另外,挥发性裂变产物生成与沉淀的堆内效应和堆内烧结,预计会增强直至后来的燃料颗粒的固定性。

4.6.4.3　*在快通量试验装置(FFTF)中的 AC-3 试验(球颗粒填实的和芯块状 MC 的对照)*

1986—1988 年间,在美国 FFTF 中完成了一项精心控制的混合型碳化物的芯块与填实燃料的试验,所用碳化物芯块燃料是由 LA 生产的,球颗粒填实燃料是由 PSI 生产的

(Mason 等,1993)。由 91 根燃料棒(其中 25 根为球颗粒填实燃料)组成棒束,化学成分尽可能近于相同，即碳含量为 4.8%—5.0%,氧含量为 0.052%(芯块)和 0.1%(球颗粒填实)。在 80%kW/m(寿期初)—60kW/m 的功率下辐照至约 8at%燃耗。

• p. 349 •

发现所测得的包壳总应变与燃料有效密度成线性关系,其范围为:对平均有效密度 77.5%的芯块燃料棒,总应变 1.08%;对平均有效密度 79.85%的球颗粒填实燃料,总应变 1.40%(这里的有效密度值均为理论密度的份额)。对于峰值应变位置,约 50%的应变量是由中子引起的包壳空洞肿胀造成的。这样,就不存在因这两种燃料形式不同而造成的包壳应变差异。

两组燃料棒中裂变气体释放的初步估算也表明与有效密度稍有关系,其范围是:对芯块燃料,6%—11%;对较高密度的球颗粒填实棒,4.3%—6.2%。这两个结果与如图 4-71 所示美国制造的较低氧含量燃料的早期试验结果是一致的。当比较大量的试验结果时,例如还与欧洲的芯块和混合型碳化物颗粒燃料(传统上,大多数有高的氧含量,典型值为 0.4%)实验结果比较,AC-3 试验中的两种燃料似乎表明,相应低的气体释放率与较低氧含量是相符的。

通过燃料重结构的研究,特别是球颗粒填实燃料重结构的研究,对氧在混合型碳化物燃料行为的扩散驱动机制中的作用提供了一种进一步的证实。按照 Blank 等(1986)的工作和本工作,氧含量影响"堆内热稳定性限值 T_{st}",低于 T_{st}温度下,只出现少量重结构、肿胀和气体释放。T_{st}是氧含量的一种函数并还受到制造工艺流程和制造状态气孔率的影响。在 Dounreay 快堆内,球颗粒填实的混合型碳化物的一项早期试验情况中(Bischoff 等,1980),在很类似于 AC-3 试验条件(7.57at.%燃耗,线功率 65kW/m)下,看到了大量的燃料重结构,即中心区燃料烧结、晶界气泡生成和中心区燃料气孔率增加(图 4-73),连同 13%的裂变气体释放。把它与 AC-3 试验中最热的球颗粒填实燃料棒(3L 115)段进行比较,后者在 8.3at.%燃耗和 70kW/m 局部平均线功率情况下,中心区燃料重结构(烧结)是不完全的,分布于晶界的杂质不多,气孔率未增加,包壳渗碳和裂变气体释放(6.8%)都低。它们之间的差别可由其氧含量来解释,DFR 燃料棒氧含量高达 0.5%,而 AC-3 只有 0.076%。

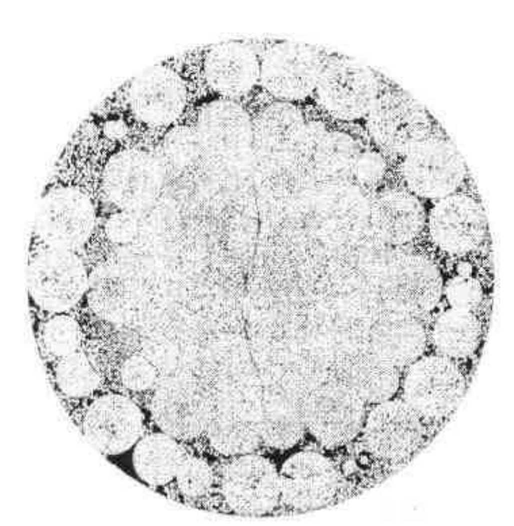


图 4-73　在 Dounreay 快堆中于 65kW/m 下辐照至约 7.5at%的 6.6mm 直径、球颗粒填实混合型碳化物燃料棒的横断面;裂变气体释放 13%,碳含量 4.8%,氧含量～0.4%(Bischoff 等,1980)

的确,基于 4.6.3.1 节、特别是(C)小节的分析,可以说球颗粒填实多孔型、氦结合的碳化物燃料对 FBR 燃料的高燃耗要求给出了肯定的回答。因为不存在辐照期 A 中间隙闭合问题(始自寿期初间隙就是闭合的),所以初始温度不高。进而,对于图 4-74 的低氧含量燃料,截至 C 期起点(即 AC-3 试验结束时的理论计算出的名义燃耗值 8%),燃料半径处大部分(≫50%)仍具有初始的燃料结构(Ⅳ区)和颗粒间初始气

孔率仍然存在，而且依照这种燃料形式的特点是“开放式”气孔率。

• p. 350 •

大体上，对照 AC-3 的芯块与颗粒燃料行为指出，考虑到有效密度稍有差别的试验条件，认为这两种燃料基本上有着相似的行为，其结果与早期辐照试验的相符。依据这两种燃料的“温和”行为，目标应该是更高得多的燃耗和线功率。遗憾的是，对于用在本对照试验中的燃耗和线功率来说，选择芯块或颗粒燃料时几乎并没有取决于它们堆内行为方面的差别，也未优先考虑诸如经济性和环境方面的制造因素。

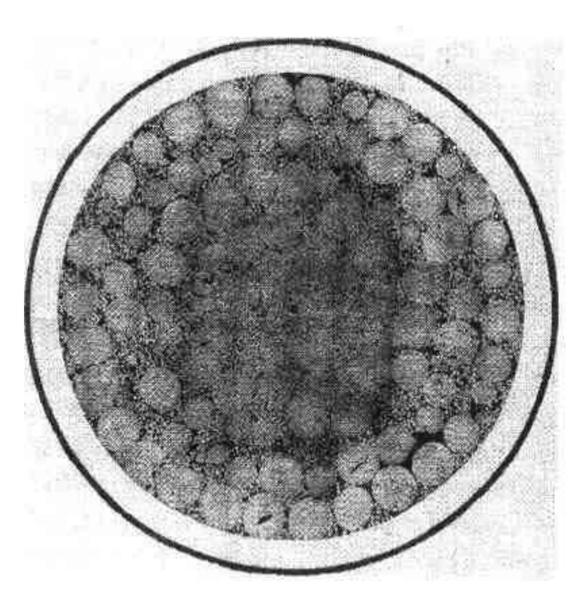


图 4-74　在 FFTF 中以 70kW/m 辐照至约 8.3at.%的 9.4mm 直径、球颗粒填实混合型碳化物燃料棒的横断面；裂变气体释放 6.8%，碳含量 4.98%，氧含量～760ppm(Mason 等，1993)

4.6.5　作为空间堆的一种燃料——UN

出于空间动力需要，反应堆必须设想为一种小型、紧凑、轻便的几 MW_{th} 的能源，它实际上无人管理、以高热效率提供 100kW 左右电力而运行至十年。为此目的，目前最先进的空间堆动力系统是美国 SP-100 计划的研制成果，见表 4-3。快堆与热-电能量转换装置组合，该装置通过磁抽运液态锂而实现能量转换(Truscello 和 Rutger，1992)。图 4-75(a—c)为堆芯横断面和燃料棒设计的示意图。用于不同飞行目的的类似设计的其它反应堆也在 SP-100 计划考虑之中。

这里的目的并不是给出一个特定反应堆设计的燃料棒、燃料性能和辐照条件的详细描述，这些很可能尚未确定，而是说明对燃料和棒设计的一般要求。对燃料棒最明显的要求归纳如下：

(1) 依据是以锂作冷却剂的一个小快堆(堆芯直径和高度分别约为 340 和 400mm)，以搞出一个紧凑和重量轻的设计(Cox 等，1991)。

• p. 351 •

(2) 堆内冷却剂温度应尽可能高，以得到良好的系统热效率。这导致高的包壳和燃料温度。

(3) 为了加长安全运行时间，燃料必须是稳定的，不应重结构和肿胀要少。当然这是选择 UN 作为燃料的理由，以经受住期望的约 6at.%的燃耗。

(4) 采用 He 结合的燃料棒设计，而不顾这比 Na 结合大概会导致更高燃料温度的事实，因为先前已有 He 结合 MC 的良好经验以及使用液态金属结合时存在着一旦包壳破损后出现气层的风险，见 4.6.2 节。

(5) 由(2)—(4)我们得出结论：裂变气体释放应是低的，以便(i)保持 He 结合受 Xe 沾污低和(ii)在长期运行中避免密闭的燃料棒中气体压力过高。

• p. 352 •

(6) 由于燃料有高的密度，只许在寿期末出现 FCMI。

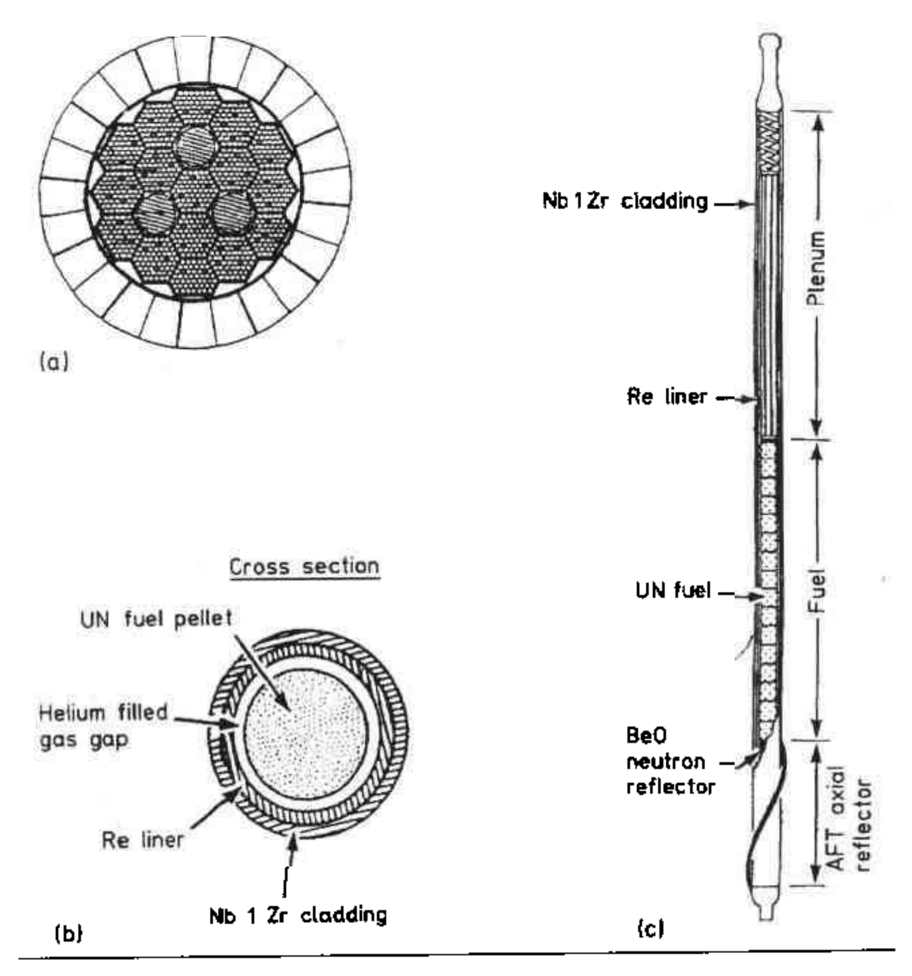


图 4-75　SP-100 反应堆 GFS(通用飞行系统)设计、取自 Truscello 和 Rutger(1992)。反应堆位于空间飞行器的首舱。(a)堆芯横断面含 10 个六角形蜂窝状燃料元件,其中 6 个为截去一角的六角形状;堆芯 3 个位置为安全棒占据。在所示设计中,一个燃料元件含 48 或 57 根燃料棒。锂冷却剂沿燃料棒流过堆芯。堆芯容器由滑动的径向反射层所围绕。(b)一个燃料棒断面示意图。(c)燃料棒设计表明:(i)位于堆底部的下端 BeO 轴向反射层,堆朝向空间飞行器;(ii)UN 燃料剖面;(iii)空腔。在轴向反射层处,围绕包壳表面绕丝,以改善燃料棒与冷却剂之间的传热

上述各点导致下述燃料棒设计和运行条件准则:

项(1)导致中子学要求的高富集度 UN 燃料。项(2)要求一种难熔包壳材料,为此研制 PWC-11(N_b-1% Zr-0.1%C)合金,它带有一个 Re 内衬套,以作为扩散障碍层。Senor 等(1990a,b)描述了这种合金的一些性能。

项(3)必须由一种低裂变率来满足,即以一相对大的芯块直径而有低的线功率 χ_{max} 值,以加长燃耗并在满功率下达到约 7 年的期望飞行时间。温差 $\Delta T_f = T_c - T_s$ 小,因此芯块中热弹性应力也低。所以将大部分避免寿期初的芯块破裂。

项(4)与(5)要求一种长期处于相当高温度下也是稳定的燃料。这样的一种燃料须是高密度和大晶粒的芯块。它能用一种活性好的 UN 粉末经高温烧结而制得(Chideser 等,1986)。

项(6)和(3)决定初始燃料-包壳间隙宽度 δ_0。由于燃料很致密，不能利用气孔率来补偿肿胀，而造成轴向、特别是径向燃料膨胀。这样，初始间隙宽度 δ_0 随燃耗增长而减小。这导致上面 4.6.3.1 节讨论的 B 期中典型的辐照条件，然而与这里的辐照条件仍有重大差异。将不出现 UN 燃料的热重结构并由于晶粒尺寸大而在可观燃耗期内可以忽略晶界肿胀 μ_3 与气体释放。

在空间堆燃料棒设计和运行条件下，当达到辐照期 B 结束时的燃耗，即燃料-包壳建立起紧密的接触时的燃耗，能以一种简单办法估算出来。由于燃料运行在小温差 ΔT_f 情况下，就可以用一个平均燃料温度 T_f 来计算肿胀，即

$$T_f \approx T_s + \Delta T_f/2$$

按方程(4-37)，微观肿胀率 S_M 为

$$S_M = S_\phi + S_\mu(F,T) \tag{4-92}$$

式中，S_ϕ 为实际上与温度无关的固态裂变产物肿胀率，S_μ 随 T 和燃耗 F 而增长，见 4.5.4.4—4.5.4.7 节。由方程(4-1a)—(4-3)得出的结论是，燃料表面温度 T_s 按下式而随间隙宽度 δ 变化：

$$\Delta T_\delta = \frac{\chi\delta}{2\pi a_0(a_n + b_n\chi)} \tag{4-93}$$

在 B 期中，初始间隙宽度 δ_0 随燃耗 F 因肿胀而减小，因此燃料温度 T_f 也将降低。这种温度降低对项 S_μ 产生影响，因此直至间隙闭合将保持 S_μ 近于不变和稳定 T_s 在某值下。结果，我们能用一个实际上不变的 B 期肿胀率 S_B 并以此来估计燃料-包壳达到接触时的燃耗 F_B，所用的一个简单关系式是

$$F_B \approx \frac{3\delta_0}{a_0 S_B} \tag{4-94}$$

• p. 353 •

4.7 附录：不稳定的碳化物燃料的重结构

一种不稳定燃料的重结构在此用于证明在超出常规运行条件下的燃料行为。如果一种稳定化的碳化物燃料突然运行在使其稳定性丧失的条件下，像处在异常功率下或温度瞬态时，重结构还提供了所发生机制的迹象。

4.7.1 基本燃料性能和结构

燃料温度和结构按照图 4-62 曲线 Ⅱ 而演变，对由演变所导致的燃料横断面，表 4-38 给出有关数据。高的初始燃料温度造成这种不稳定燃料的强烈重结构，这导致一个短的 B 期，其 F_B＜0.5at%。所以，在 B 期开始时结构区 Ⅳ 消失，Ⅲ 区相当窄而 Ⅱ 相当宽，见图 4-76(a)。在中心区 Ⅰ 形成一个孔。图 4-76(b)和(c)示出该横断面的各种细节。关于图 4-76(a)能得出两个观测结果：

(1) 中心孔，即燃料的热中心，由于一个不对称的残余燃料-包壳间隙而由几何中心位移了燃料半径的～13%。这也是靠近包壳的致密燃料外环宽度不对称的原因。

• p. 354 •

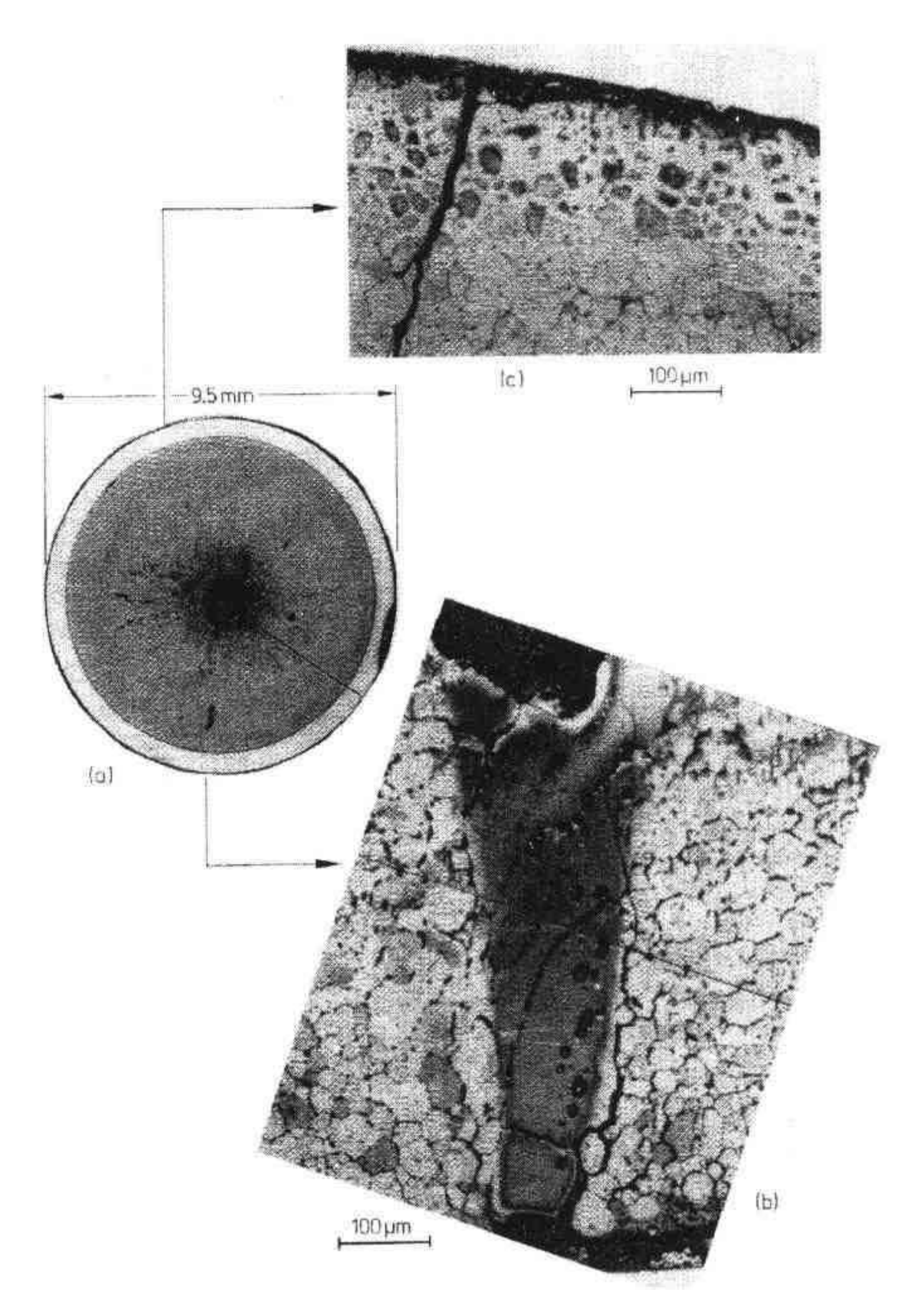


图 4-76　一种重结构的不稳定燃料的横断面。(a)宏观图；(b)一个楔形裂纹中的一个颗粒的微观图；(c)有 M_2C_3 积聚的边缘细节图

(2) 不存在打开的残留楔形裂纹，而这类裂纹通常存在于 *B* 期和深入 *C* 期中 MX 型芯块燃料的Ⅳ区与部分Ⅲ区里，见图 4-63 和图 4-66(a)，(b)。这里刚好一条裂纹因一个碎燃料颗粒而于燃料外围处保持打开状态并在Ⅰ区也未闭合，如图 4-76(b)中高倍图所示。这个碎燃料颗粒由几个拉长的大晶粒组成并显示出朝向Ⅰ区热端的颜色。因此，必须把它从已经处于 *B* 期的靠近燃料外围位置处排除掉。此外在 *C* 期中，在这里已遇到的苛刻工况下，气泡族的径向演变并未遵循表 4-32 和表 4-34 的图表进行。颜色效应见 4.7.2.4 节

的解释。

4.7.2 结构区

4.7.2.1 结构区Ⅲ

图 4-77 集锦照片示出沿着图 4-76(a)注出的燃料半径方向的微观结构。图 4-77 中注明了离开燃料表面的径向距离和结构区。由于氧含量和运行条件(表 4-38),结构区Ⅳ是见不到的。有显著的晶粒生长;由Ⅲ区燃料表面处的 $G_d \approx 17\mu m$ 至向Ⅱ区过渡处的 $G_d \approx 45\mu m$。所有晶界因相互连结的 P_3 族气泡而遍布杂质。在图 4-76(b)的晶粒中可见的最大 P_2 族气泡直径甚至大于 500nm。在Ⅲ区和Ⅱ区之间的晶界处,可见到灰色的金属沉淀物(图 4-77a)。在 C 期中,该径向位置处的燃料温度为 1170—1270K。在不稳定的超化学计量的碳化物中观察到的另一现象是如图 4-76(c)所示,在燃料周边处有倍半碳化物聚集,图 4-76(c)取自大略对着图 4-76(b)的周边处。注意 M_2C_3 相中无颜色。

· p. 356 ·

表 4-38 燃料、燃料棒和运行条件

燃料参数		运行参数	
Pu(%)	19	反应堆	DFR
^{235}U(%)	70	χ(kW/m)	117
(C+O)/M	1.05	T_{cool}(℃)	450
氧(%)	0.31%		
G_d(μm)	15—20		
p_0(%)	10	运行条件	
		F_B(at. %)	<0.5
燃料棒参数		T_{sA}/T_{sC}(℃)	~1100/810[a]
a_0(mm)	4.15	T_{cA}/T_{cC}(℃)	~1700/>1260
δ_0(mm)	0.10	F_{max}(at. %)	2.7

[a]按图 4-76(c)所规定的半径处。

4.7.2.2 结构区Ⅱ

Ⅲ区和Ⅱ区间的过渡是急剧的并且Ⅱ区很大。B 期中,部分通过定向的晶粒生长和部分通过朝向热中心的气孔迁移而生成很长的柱状晶。在较低燃料温度下,C 期中固定的 P_2 族气泡生成在离开燃料边缘约 1mm 的一个带上。在较高温度下,由离开燃料边缘约 1.5mm 开始的Ⅱ区中部($T \gtrsim 1470K$),裂变气体被收集在直径≈2 至 12μm 的气孔中,它们逆温度梯度而移动并在一些清楚的柱状晶中留下踪迹。C 期中,我们能够在离开边缘 1.3mm 以上地方和在更大倍数下观察到新的 P_2/P_2^* 族气泡。

4.7.2.3 结构区Ⅰ和中心孔

图 4-76(a)中的中心孔必定是由于因更位而使一部分间隙体积 ΔV_{gap} 移至芯块中心造成的,即

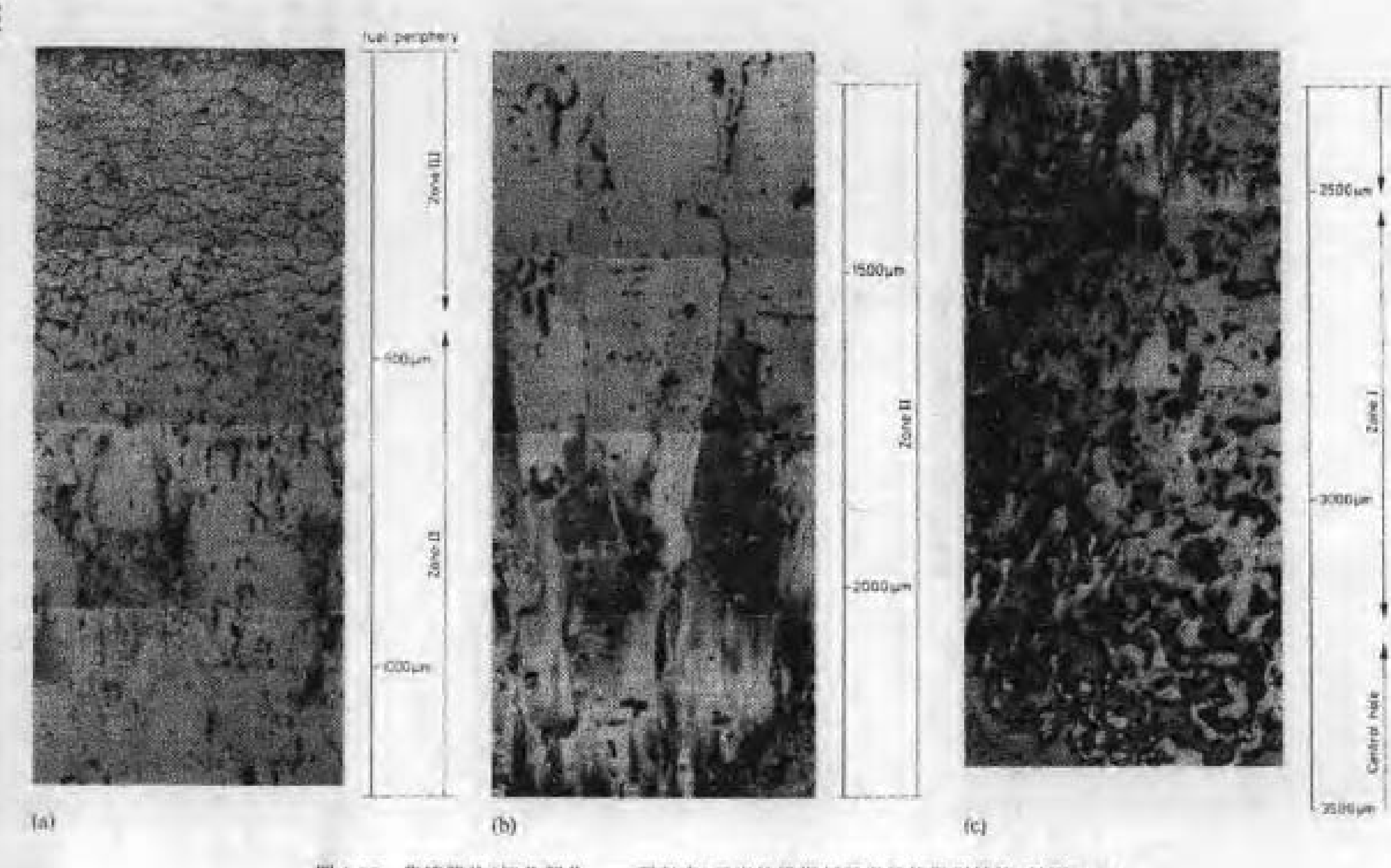


图 4-77 集锦照片(把几部分 a—c 联起来)示出的沿燃料某半径的微观结构，见图 4-78a

$$\Delta V_{gap} = (\delta_0 - \delta')\pi 2a_0 \approx \pi R_{hole}^2$$

我们能估计出一个平均的残留间隙宽度值 $\delta' \approx \delta_0/3$，肯定它是近似正确的。这可通过总的横断面的一个真实肿胀值来校核，然而不幸，这些细节无法获得。

4.7.2.4 染色蚀刻

染色蚀刻是在碳化物燃料的抛光表面上通过化学浸蚀或蒸发敷上一层适当材料完成的。示于图 76(b)，(c)和图 4-77 微观图片的样品是通过一种浸蚀(例如含 1.5% Br_2 的甲醇)制备的。MC 晶粒的干涉色来自两种效应：

(i) 薄的面膜厚度的形成敏感地依赖于制造状态 MC 的晶粒总取向，可保持到约 3at.%燃耗时。图 4-77 示出 1at.%燃耗后Ⅱ区燃料棒的 MC，一般并不显示这种染色而是一种明亮的表面状态。

(ii) 随着燃耗增长，$F>1$at.%，基体中溶解的裂变产物减弱了效应(i)。通过调整蚀刻条件(时间，Br_2 浓度)，直至约 4at.%时，我们仍可得到清楚(或稍差)的染色。

在较高燃耗时，效应(i)立即为效应(ii)所掩盖。在Ⅱ区沿燃料半径染色的变化是由效应(i)与(ii)的迭加连同沿径向温度梯度所选择的裂变产物核的优先迁移造成的。

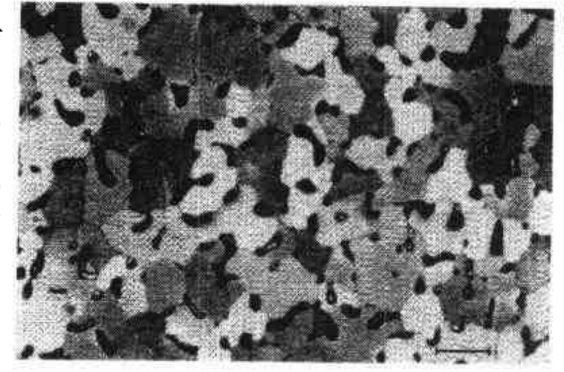


图 4-78 稳定条件下辐照至 1.2at.%燃耗的碳化物芯块中心处的结构。$T_{cA} \approx 1800$K，$T_{cC} \approx 1470$K，黑线表示 50μm

4.8 致　　谢

作者感谢欧洲超铀元素研究所博士 J. van Geel 的指导及其前任同事的支持。K. Richter 先生提供了未辐照氮化物燃料的显微图片，M. Coquerelle 博士提供了辐照后碳化物和氮化物的以及附录中的显微图片。Hj. Matzke 博士、K. Lassmann 教授和 I. L. F. Ray 博士阅读了部分原文并提出建议。Lassmann 教授还计算出气泡生长曲线(图 4-53)和 C. T. Walker 博士提供了未发表的显微探针结果。日本 JAERI，OARAI 的 Ohmichi 博士编制了有关日本先进燃料计划的有用资料。最后但非最不重要，作者应该同样感谢瑞士 Paul-Scherrer-Institut(Villingen)的 R. Stratton 先生写作 4.3.2 节并在颗粒燃料方面贡献他的专长，并为 4.6.4 节提供了颗粒燃料辐照性能的最近结果。

4.9 参 考 文 献

Adda, Y., Brebec, G., Doan, N. V., Gerl, M., Philibert, J. (1966), in: *Thermodynamics*, Vol. II. Vienna: IAEA, pp. 255–295.

Alder, H.-P., Ledergerber, G., Stratton, R. W. (1988), *IAEA-TECDOC-466*. Vienna: IAEA, pp. 81–96.

Alder, H.-P., Stratton, R. W., Ledergerber, G., Botta, F. (1989), *TANSO 60*, 310.

Alexander, C. A., Ogden, J. S., Pardue, W. M. (1969), *J. Nucl. Mater. 31*, 13.

Alexander, C. A., Ogden, J. S., Pardue, W. M. (1970), *Plutonium 1970 and other Actinides*, New York: Metallurgical Soc. AIME, Part I, p. 95.

Anderson, O. L. (1966), *Phys. Rev. 144*, 533.

Andrew, J. F., Latimer, T. W. (1975), *Report LA-6037-MS*. Los Alamos: LASL.

ANL-AFP-8 (1975). Argonne, IL: ANL.

Anselin, F. (1963), *Report CEA-R-2988*. CEN Saclay, France: CEA.

Anselin, F., Dean, G., Lorenzelli, R., Pascard, R. (1964), in: *Carbides in Nuclear Energy*, Vol. I. New York: MacMillan, pp. 113–161.

Arai, Y., Fukushima, S., Shiozawa, K., Handa, M. (1987), in: *IAEA-TECDOC-466*. Vienna: IAEA, pp. 25–34.

Arai, Y., Ohmichi, T., Fukushima, S., Handa, M. (1988), *J. Nucl. Mater. 160*, 111.

Arai, Y., Ohmichi, T., Fukushima, S., Handa, M. (1989a), *J. Nucl. Mater. 168*, 137.

Arai, Y., Fukushima, S., Shiozawa, K.-I., Handa, M. (1989b), *J. Nucl. Mater. 168*, 280.

Arai, Y., Ohmichi, T., Fukushima, S., Handa, M. (1990), *J. Nucl. Mater. 170*, 50.

Arai, Y., Suzuki, Y., Iwai, T., Ohmichi, T. (1992), *J. Nucl. Mater 195*, 37.

Bagley, K. Q., Batey, W., Paris, R., Sloss, W. M., Snape, G. P. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 313–325.

Bailly, H. (1984), in: *IAEA-TECDOC-352*. Vienna: IAEA, pp. 95–106.

Bailly, H., Bernard, H., Mansard, B. (1988), *Symposium on Nuclear Fuel Fabrication*, Bombay, India.

Baker, C. (1978), *J. Nucl. Mater. 75*, 105.

Barthold, W. P., Lam, S. K., Orechwa, Y. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 594–613.

Bauer, A. A., Cybulskis, P., Green, J. L. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 229–312.

Bauer, A. A., Cybulskis, P., Petty, R. L., de Muth, N. S. (1979), in: *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Reactor Fuel Performance*, Monterey. La Grange Park, IL: ANS, pp. 827–841.

Belle, J. (Ed.) (1961), *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*. Washington: USAEC.

Benedict, U. (1977), *EURATOM Report EUR-5766e*, Brussels and Luxembourg: JRC of CEC.

Benedict, U. (1980), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1979*, Vol. I. Vienna: IAEA, p. 453.

Benedict, U., Richter, K. (1975), *J. Nucl. Mater. 55*, 352.

Benedict, U., Giacchetti, G., Matzke, H., Richter, K., Sari, C., Schmidt, H. E. (1977), *Nucl. Technol. 35*, 154.

Benz, R. (1969), *J. Nucl. Mater. 31*, 93.

Benz, R., Farr, J. D. (1972), *J. Nucl. Mater. 42*, 217.

Benz, R., Hutchinson, W. B. (1970), *J. Nucl. Mater. 36*, 135.

Benz, R., Balog, G., Baca, B. H. (1970), *High Temp. Sci. 2*, 221.

Berman, R. M. (1965), *J. Nucl. Mater. 17*, 313.

Bernard, H. (1989), *J. Nucl. Mater. 166*, 105–111.

Bernard, H., Bardelle, P., Warin, D. (1988), in: *IAEA-TECDOC-466*. Vienna: IAEA, pp. 43–48.

Besman, T. M. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 353.

Besman, T. M., Lindemer, T. B. (1982), *J. Chem. Thermodynamics 14*, 419.

Besson, J., Blum, R. L., Morlevat, J. P. (1965), *Comp. Rend. 260*, 390.

Bischoff, K., Smith, L., Stratton, R. W. (1980), *Report EIR 415*. Villigen, Switzerland: EIR.

Blair, H. T., Beer, B. J., Childester, K. M., Matthews, R. B. (1989), *Trans. 6th Symposium on Space Nuclear Power Systems*. New York: Am. Inst. Phys., p. 129.

Blank, H. (1969), in: *Report KfK 1111*. Karlsruhe, F.R.G.: KFK, Chap. IV.

Blank, H. (1972), *Phys. Stat. Sol. (a) 10*, 465.

Blank, H. (1974), *Solid State Comm. 15*, 907.

Blank, H. (1975a), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, Vol. II. Vienna: IAEA, pp. 45–69.

Blank, H. (1975b), *J. Nucl. Mater. 58*, 123.

Blank, H. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 482–501.

Blank, H. (1979), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. and Technol.*, Vol. 1. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 307–336.

Blank, H. (1985), *Progress Report TUSR 40*. Karlsruhe, F.R.G.: Europ Inst. Transuranium Elements, p. 19.

Blank, H. (1986), *J. Less Common Met. 121*, 583.

Blank, H. (1988), *J. Nucl. Mater. 153*, 171.

Blank, H. (1989a), *91st Ann. Meeting Am. Ceram. Soc., Meeting Abstracts*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 262.

Blank, H. (1989b), *Mater. Sci. Technol. 5*, 1178.

Blank, H. (1991), *Report EUR 13220 EN*.

Blank, H. (1993), submitted for publication.

Blank, H., Bokelund, H. (1984), in: *IAEA-TECDOC-352*. Vienna: IAEA, pp. 189–213.

Blank, H., Richter, K. (1989), *91st Ann. Meeting Am. Ceram. Soc., Meeting Abstracts*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 223.

Blank, H., Caligara, F., Ray, I. L. F. (1980), in: *Report IAEA, IWGFPT/7*, Blackpool. Vienna: IAEA, p. 76.

Blank, H., Coquerelle, M., Ray, I. L. F., Ronchi, C. (1981), in: *Proc. ANS/ENS Topical Meeting on Safety Aspects of Fuel Behavior,* Sun Valley. La Grange Park, IL: ANS, p. 403.
Blank, H., Ray, I. L. F., Walker, C. T. (1983), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci Technol. 4 (5),* 1223–1271.
Blank, H., Coquerelle, M., Ray, I. L. F., Richter, K., Walker, C. T. (1986), in: *Proc. Int. Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors,* Tucson, AZ. La Grange Park, IL: ANS, pp. 7–15 to 27.
Blank, H., Campana, M., Coquerelle, M., Richter, K. (1988), in: *IAEA-TECDOC-466.* Vienna: IAEA, pp. 71–79.
Bleiberg, M. L., Jones, L. J., Lustman, B. (1956), *J. Appl. Phys. 27,* 1270.
Bloch, J., Mustelier, J. P. (1965), *J. Nucl. Mater. 17,* 350.
Bohr, N. (1948), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 18,* no. 8.
Bokelund, H., Glatz, J.-P. (1987), in: *Report EUR 11783 en.* Brussels and Luxembourg: JRC of CEC, pp. 141–145.
Bradbury, M. H., Matzke, H. (1978), *J. Nucl. Mater. 75,* 68.
Bradbury, M. H., Matzke, H. (1980), *J. Nucl. Mater. 91,* 13.
Bradbury, M. H., Matzke, H. (1983), *Nucl. Sci. Eng. 84,* 291.
Brooks, M. S. S. (1984a), *J. Phys. F: Met. Phys. 14,* 639.
Brooks, M. S. S. (1984b), *J. Phys F: Met. Phys. 14,* 857.
Brooks. M. S. S., Kelley, P. J. (1983), *Solid State Commun. 45,* 689.
Browning, P., Phillips, B. A., Potter, P. E., Rand, M. H. (1976), in: *Plutonium 1975 and other Actinides.* Amsterdam: North-Holland, pp. 257–265.
Brucklacher, D., Dienst, W. (1972), *J. Nucl. Mater. 42,* 285.
Bussy, P., Zaleski, C. P. (1961), in: *Plutonium 1960.* London: Cleaver Hume Press, p. 589.
Cahn, J. W. (1966), *Acta Metall. 14,* 477.
Chidester, K. M., Matthews, R. B., Mason, R. E. (1986), in: *Trans. 3rd Symp. Space Nucl. Power Systems,* Albuquerque: Inst. for Space Power Systems, *RF-1.1–1.4.*
Clough, D. J. (1974), *Report AERE-R-7772.* Harwell, UK: UKAEA.
Coble, R. L. (1961), *J. Appl. Phys. 32,* 787.
Coble, R. L. (1970), *J. Appl. Phys. 41,* 4798.
Colin, M., Coquerelle, M., Ray, I. L. F., Ronchi, C., Walker, C. T., Blank, H. (1983), *Nucl. Technol. 63,* 442.
Conway, J. B., Flagella, P. N. (1969), *Report GEMP-1012.* Schenectady: General Electric Corp. R & D.
Coquerelle, M., Walker, C. T. (1979), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. Technol.,* Vol. 1. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 181–196.
Coquerelle, M., Walker, C. T. (1980), *Nucl. Technol. 48,* 43.
Cordfunke, E. H. P. (1975), *J. Nucl. Mater. 56,* 319.
Cowan, C. L., Chung, A., Kaplan, S., Marcille, T. F., Protsik, R., Stewart, S. S. (1991), in: *Proc. 8th Symp. Space Nuclear Power Systems, AIP 217,* Part 1. New York: Am. Inst. Phys., pp. 361–366.
Cox, C. M., Mahaffey, M. M., Smith, G. L. (1991), in: *Proc. 8th Symp. Space Nucl. Power Systems, AIP 217,* Part 1. New York: Am. Inst. Phys., pp. 292–300.
De Koninck, R., Van Lierde, W., Gijs, A. (1975), *J. Nucl. Mater. 57,* 69.
De Crescente, M. A., Miller, A. D. (1964), in: *Carbides in Nuclear Energy,* Vol. I. New York: MacMillan, pp. 342–357.
Deiss, E. (1988), *Internal Report PSI, TM-43-88-37.* Villigen, Switzerland: Paul Scherrer Inst.
Delbrassine, A., Smith, L. (1980), *Nucl. Technol. 49,* 129.
Delvoye, F. (1988), *Report CEA-R-5434.* CEN Saclay, France: Comm. Énergie Atomique.
de Novion, C.-H. (1982), in: *Actinides in Perspective.* Oxford: Pergamon, pp. 175–201.
de Novion, C.-H., Maurice, V. (1978), *J. de Physique, Colloq., 38 C7,* 211–220.
de Novion, C.-H., Amice, B., Groff, A., Guerin, Y., Padel, A. (1970), in: *Plutonium 1970 and other Actinides, Nuclear Metallurgy 17.* New York: Metallurgical Soc. AIME, pp. 509–517.
Dienst, W. (1969), in: *Report KfK 1111.* Karlsruhe, F.R.G.: KFK. Sec. IX.
Dienst, W. (1970), in: *Report KfK 1215.* Karlsruhe, F.R.G.: KFK.
Dienst, W. (1984), *J. Nucl. Mater. 124,* 153.
Dienst, W., Müller-Lyda, I., Zimmermann, H. (1979), in: *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Fuel Performance,* ANS, Monterey. La Grange Park, IL: ANS, pp. 166–175.
Domagalla, R. F., Wiencek, T. C., Tresh. H. R. (1983), *Nucl. Technol. 61,* 353.
Dyment, F., Dalton, J., Le Claire, A. D. (1976), *J. Nucl. Mater. 60,* 299.
Eshelby, J. D. (1954), *J. App. Phys 25,* 255.
Exner, H. E. (1980), *Powder Metall. 4,* 203.
Fee, C. D., Johnson, C. E. (1975), *U.S. Report ANL-AFP-10.*
Fisher, J. C. (1951), *J. Appl. Phys. 22,* 74.
Flückiger, U. (1980), *Report EIR 389.* Villigen, Switzerland: EIR.
Friedel, J. (1959), *Fracture.* New York: Wiley, p. 187.
Fritz, S. (1988), Thesis, University of Strasbourg, France.
Frost, B. R. T., Horspool, J. M., Belamy, R. G. (1968), *Nucl. Metallurgy 13,* 490.
Frost, H. J., Russell, K. C. (1983), in: *Phase Transformations during Irradiation.* London and New York: Appl. Sci. Publ., pp. 75–113.
Fulkerson, W., Kollie, T. G., Weaver, S. C., Moore, J. P., Williams, R. K. (1970), in: *Plutonium 1970 and other Actinides, Nucl. Metallurgy 17.* New York: Metallurgical Soc. AIME, pp. 374–385.
Ganguly, C., Hedge, P. V., Jain, G. C., Basak, U., Mehrotra, R. S., Majumdar, S., Roy, P. R. (1986), *Nucl. Technol. 72,* 59.
Gardani, M., Ronchi, C. (1991), *Nucl. Sci. Eng. 107,*

315.
Geithoff, D., Mühling, G., Richter, K. (1992), *J. Nucl. Mater. 188*, 43–48.
Giachetti, G., Sari, C., Walker, C. T. (1976), *Nucl. Technol. 28*, 216.
Graham, L. J., Chang, R. (1964), *Nucl. Metallurgy 10*, 409.
Green, J. L., Leary, J. A. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 5121.
Green, J. L., Walters, K. L. (1970), *Report LA-4494-MS*. Los Alamos: LASL.
Grison, E., Lord, W. B. H., Fowler, R. D. (Eds.) (1961), *Plutonium 1960*. London: Cleaver Hume Pres Ltd.
Guinan, M., Cline, C. F. (1972), *J. Nucl. Mater. 43*, 205.
Haines, H. R., Potter, P. E. (1975), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, Vol. II. Vienna: IAEA, pp. 145–173.
Hall, R. A. (1970), *J. Nucl. Mater. 37*, 314.
Hall, R. A. (1973), *Report AERE-R-7326*. Harwell, UK: UKAEA.
Hall, R. O. A., Mortimer, M. J., Mortimer, D. A. (1987), *J. Nucl. Mater. 148*, 237.
Hargreaves, R., Collins, D. A. (1976), *J. Brit. Nucl Energy Soc. 15*, 311.
Harker, D., Parker, E. (1945), *Trans. ASM 34*, 156.
Harry, G. P. (1983), *Report LA-UR-83-1248*. Los Alamos: LASL.
Hayes, S. L. (1993), personal communication.
Hayes, S. L., Thomas, J. K., Peddicord, K. L. (1990a), *J. Nucl. Mater. 171*, 262.
Hayes, S. L., Thomas, J. K., Peddicord, K. L. (1990b), *J. Nucl. Mater. 171*, 271.
Hayes, S. L., Thomas, J. K., Peddicord, K. L. (1990c), *J. Nucl. Mater. 171*, 289.
Hayes, S. L., Thomas, J. K., Peddicord, K. L. (1990d), *J. Nucl. Mater. 171*, 300.
Hearmon, R. F. S. (1946), *Reviews of Mod. Phys. 18*, 409.
Henry, J. L., Blickensderfer, R., Paulson, D., Bates, J. L. (1970), *J. Am. Ceram. Soc 53*, 335.
Herbst, R. J., Stratton, R. W. (1986), in: *Proc. Int. Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors*, Tucson, ANS. La Grange Park, IL: ANS, pp. 7-1 to 7-14.
Hirsch, H., Scherff, H. L. (1978), *J. Nucl. Mater. 45*, 123.
Hodkin, E. N. (1980), *J. Nucl. Mater. 88*, 7.
Hodkin, E. N., Nicholas, M. G. (1973), *J. Nucl. Mater. 47*, 23.
Hodkin, E. N., Nicholas, M. G. (1977), *J. Nucl. Mater. 67*, 171.
Hoenig, C. L. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 391.
Holleck, H. (1984), *J. Nucl. Mater. 124*, 129.
Holleck, H. (1975), *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, Vol. II. Vienna: IAEA, pp. 213–264.
Holleck, H. R., Kleykamp, H. (1981), *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie*, Vol. 55, *Uranium, Suppl. C7: Nitrogen Compounds*. Berlin: Springer-Verlag, Chap. 4.1.
Holleck, H. R., Kleykamp, H. (1987), *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie*, Vol. 55, *Uranium, Suppl. C12: Carbides*. Berlin: Springer-Verlag.
Holley, Jr., C. E., Rand, M. H., Storms, E. K. (1984), *Chemical Thermodynamics*, Part 6, *The Actinide Carbides*. Vienna: IAEA.
Hudson, B. (1967), *J. Nucl. Mater. 22*, 121.
Huntington, H. B. (1958), in: *Solid State Physics*, Vol. 7. New York: Academic Press, pp. 214–351.
IAEA (1985), *Report IWGFR/51*. Vienna: IAEA.
IAEA-TECDOC-352 (1985), *Advanced Fuels Technology and Performance*. Vienna: IAEA.
IAEA-TECDOC-466 (1988), *Advanced Fuel for Fast Breeder Reactors: Fabrication and Properties and their Optimization*. Vienna: IAEA.
IAEA-TECDOC-577 (1990), *Advanced Fuel Technology and Performance: Current Status and Trends*. Vienna: IAEA.
Inoue, T., Matzke, H. (1980), *J. Nucl. Mater. 91*, 1.
Kamimoto, M., Takahashi, Y., Mukaibo, T. (1976), *J. Nucl. Mater. 59*, 149.
Kempter, C. P. (1966), *J. Less Common Met. 10*, 294.
Kerrisk, J. F., De Muth, N. S., Petty, R. T. L., Latimer, T. W., Vitti, J. A., Jones, L. J. (1979), in: *Proc. Int. Conf. Fast Breeder Fuel Performance*, ANS, Monterey. La Grange Park, IL: ANS, pp. 804–815.
King, H. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. I: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 37–71.
Kikuchi, T., Takahashi, T., Nasu, S. (1973), *J. Nucl. Mater. 45*, 284.
Killey, N. M. (1971), *J. Nucl. Mater. 41*, 178.
Kirihara, T., Nakae, N., Matsui, H., Tamaki, M., Nasu, S., Kikuchi, T. (1976), in: *Plutonium 1975 and other Actinides*. Amsterdam, New York: North-Holland/American Elsevier, pp. 903–913.
Kleykamp, H. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 166–178.
Kleykamp, H. (1979a), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. Technol.*, Vol. I. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 79–88.
Kleykamp, H. (1979b), *J. Nucl. Mater. 80*, 13.
Knappik, H., Blank, H. (1988), unpublished data.
Koch, L. (1986), *J. Less Common Met. 122*, 371.
Koch, L. (1992), *"Status of Transmutation"*, background paper given at the *IAEA Specialists Meeting on Use of Fast Breeder Reactors for Actinide Transmutation*, Obninsk, Russian Federation, 22–24, Sept. 1992. Vienna: IAEA.
Koch, L., Wellum, R. (Ed.) (1991), *Report EUR 13347*. Brussels and Luxembourg: JRC of CEC.
Kolyadin, V. I., Dubrovin, K. P., Pavlenko, V. I., Kruglov, A. V., Medvedev, A. V., Borisov, K. A., Konovalov, I. I. (1990), in: *IAEA-TECDOC-577*. Vienna: IAEA, pp. 97–103.
Konobeevski, S. T., Levitski, B. M., Panteleev, L. D., Dubrovin, K. P. (1962), *J. Nucl. Mater. 5*, 317.
Kuczynski, G. C. (1976), *Z. Metallkde. 67*, 606.
Lambert, J. D. B., Paris, R., Bainbridge, J. E. (1971), *Report AERE-R-6740*. Harwell, UK: UKAEA.
Lange, F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 83.

Leary, J., Kittel, H. (Eds.) (1977), *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455.* La Grange Park, IL: ANS.

LeClaire, A. D. (1962), *Phil. Mag. 7,* 141.

Ledergerber, G., Herbst, R. J., Zwicky, H. U., Kutter, H., Fischer, P. (1988), *J. Nucl. Mater. 153,* 189.

Leibfried, G. (1955), in: *Handbuch der Physik,* Vol. VII, Part 1: Flügge, S. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 104–324.

Leitnaker, J. M., Potter, R. A., Spear, K. E., Laing, R. W. (1969), *High Temp. Sci. 1,* 389.

Levine, B. F. (1973a), *Phys. Rev. B 7,* 2591.

Levine, B. F. (1973b), *J. Chem. Phys. 59,* 1463.

Levine, J. P., Nayak, N. P., Boltax, A. (1981), *Trans. 7th Int. Conf. on SMiRT,* Chicago, Vol. C5/2. New York, Amsterdam: North-Holland, p. 161.

Lidiard, A. B. (1966), in: *Thermodynamics,* Vol. II. Vienna: IAEA, p. 3.

Lidiard, A. B. (1960), *Phil. Mag. 5,* 1171.

Lindhard, J. (1965), *Mat. Fys. Medd. Dans. Vid. Selsk. 34, no. 14.*

Lindhard, J., Scharff, M., Schiott, H. E. (1963), *Mat. Fys. Medd. Dans. Vid. Selsk, 33, no. 14.*

Lindner, R., Riemer, G., Scherff, H. L. (1967), *J. Nucl. Mater. 23,* 222.

Livey, D. T., Murray, P. (1956), *J. Am. Ceram. Soc. 39,* 363–372.

Lorenzelli, R., Delaroche, P., Housseau, M., Petit, P. (1970), in: *Plutonium and other Actinides 1970, Nucl. Metallurgy 17.* New York: Metallurgical Soc. AIME, pp. 818–828.

Louie, D. L. Y. (1987), *Report LA-11051-T.* Los Alamos, LASL.

Lyon, W. F., Webb, R. H., Baker, R. B., Omberg, R. P. (1991), *TANSAO 64,* 261.

Majorshin, A. A., Zabud'ko, L. M., Bibilashivili, Yu. K., Bogatyr, S. M. (1988), *IAEA-TECDOC-466.* Vienna: IAEA, pp. 53–59.

Mason, R., Hoth, C. W., Stratton, R. W. (1993), *TANSAO 66,* 187 and 215.

Matolich, J., Storhok, V. W. (1968), *Report BMI-1845.* Columbus, OH: Battelle Memorial Inst.

Matsui, H., Matzke, H. (1980), *J. Nucl. Mater. 89,* 41.

Matsui, H., Bradbury, M. H., Matzke, H. (1978), *Nucl. Sci. Eng. 66,* 406.

Matsui, H., Tamaki, M., Nasu, S., Kurasawa, T. (1980), *J. Phys. Chem. Solids 41,* 351.

Matthews, J. R. (1979), *J. Nucl. Mater. 87,* 356.

Matthews, R. B., Herbst, R. J. (1983), *Nucl. Technol. 63,* 9.

Matthews, R. B., Chidester, K. M., Hoth, C. W., Mason, R. E., Petty, R. L. (1988), *J. Nucl. Mater. 151,* 334.

Matzke, H. (1971), in: *Proc. Summer School on the Physics of Ionized Gases,* Herceg Novi 1969, Navinsek, B. (Ed.). Ljubljana: Inst. J. Stephan, p. 354.

Matzke, H. (1974), *J. Nucl. Mater. 52,* 85.

Matzke, H. (1979a), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. and Technol.,* Vol. I. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 289–306.

Matzke, H. (1979b), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. and Technol.,* Vol. I. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 337–349.

Matzke, H. (1985), in: *Transport in Non-Stoichiometric Compounds.* New York: Plenum, pp. 331–342.

Matzke, H. (1986a), *Science of Advanced LMFBR Fuels.* Amsterdam: North-Holland.

Matzke, H. (1986b), *J. Less Common Met. 121,* 537.

Matzke, H. (1987a), *Advances in Ceramics,* Vol. 23. Westerville, Columbus, OH: Ceram. Soc., pp. 617–645.

Matzke, H. (Ed.) (1987b), *Europ. App. Res. Rep. – Nucl. Sci. Technol., Special Issue: Indentation Fracture and Mechanical Properties of Ceramic Fuels and of Waste Ceramics and Glasses.* Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 1024 and 1091.

Matzke, H. (1988), private communication.

Matzke, H. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides:* Freer, R. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Academic, pp. 357–383.

Matzke, H., Inoue, T. (1982), *J. Nucl. Mater. 110,* 164.

Matzke, H., Ronchi, C. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 218–244.

Matzke, H., Routbort, J. L. (1975), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974,* Vol. I. Vienna: IAEA, pp. 397–407.

Matzke, H., Routbort, J. L., Tasman, H. A. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 5187.

Matzke, H., Routbort, J. L., Jupe, S. (1975), *J. Less Common Met. 40,* 156.

Matzke, H., Meyritz, V., Routbort, J. L. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* 183.

Matzke, H., Ronchi, C., Baker, C. (1984), *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. Technol.,* Vol. V. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 1105–1158.

Méndez-Peñalosa, R., Taylor, R. E. (1964a), *J. Am. Ceram. Soc. 47,* 101.

Méndez-Peñalosa, R., Taylor, R. E. (1964b), *J. Am. Ceram. Soc. 47,* 416.

Mertens, P. (1971), *Report HMI-B105.* Berlin: Hahn-Meitner-Inst.

Mezzi, G.-P., Caligara, F., Blank, H. (1982), *Nucl. Eng. Design 73,* 83.

Mock, W. Jr., Rose, M. F. (1970), *Phys. Stat. Sol. 38,* 317.

Moore, J. P., Fulkerson, W., McElroy, D. L. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53,* 56.

Morlevat, J. P. (1966), *Report CEA-R-2857.* CEN Saclay, France: CEA.

Mougniot, J. C., Recolin, J., Colin, M., Rouault, J. (1979), in: *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Reactor Fuel Performance,* Monterey, CA, March 5–8. La Grange Park, IL: ANS, pp. 910–924.

Müller-Lyda, I., Dienst, W. (1980), *J. Nucl. Mater. 90,* 232.

Muromura, T., Tagawa, H. (1979), *J. Nucl. Mater. 79,* 264.

Nakae, N., Kirihara, T., Nasu, S. (1978), *J. Nucl. Mater. 74,* 1.

Nayak, U. P., Levine, P. J., Boltax, A. (1981), *TANSAO 39,* 412.

Nazare, S. (1984), *J. Nucl. Mater. 124,* 14.

Nelson, R. S. (1969), *J. Nucl. Mater. 31,* 153.

Nitzki, V., Matzke, H. (1975). in: *Reaktortagung, Nürnberg, April 8–11*. Bonn: Deutsches Atomforum, pp. 399–402.
Nixon, W., MacInnes, D. A. (1981), *J. Nucl. Mater. 101*, 192.
Noyes, R. C., Klinetop, R. H., Kulwich, M. R. (1979), in: *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Reactor Fuel Performance*, Monterey, CA, March 5–8. La Grange Park, IL: ANS, pp. 897–909.
Oetting, F. L., Navratil, J. D., Storms, E. K. (1973), *J. Nucl. Mater. 45*, 271.
Ogard, A. E., Land, C. C., Leary, J. A. (1965), *J. Nucl. Mater. 15*, 43.
Ohmichi, T. (1991), personal communication.
Olson, W. M., Mulford, R. N. R. (1968), in: *Thermodynamics in Nuclear Materials 1967*. Vienna: IAEA, pp. 467–479.
Ondracek, G. (1982), *Metallwissenschaft und Technik 36*, 523.
Ondracek, G. (1983), *Z. Metallkde. 74*, 49.
Padel, A., de Novion, C.-H. (1969), *J. Nucl. Mater. 33*, 40.
Padel, A., Groff, A., de Novion, C.-H. (1970), *J. Nucl. Mater. 36*, 297.
Paris, R. (1974), *Report AERE-R-7804*. Harwell, UK: UKAEA.
Parteli, E. (1978), *Report EUR 5973 EN*. Brussels and Luxembourg: JRC of CEC.
Petty, R. L., Latimer, T. W. (1981a), *TANSAO 39*, 413.
Petty, R. L., Latimer, T. W. (1981b), *TANSAO 39*, 418.
Phillips, J. C. (1970), *Rev. Mod. Phys. 12*, 317.
Politis, C. (1975), *Report KfK 2168*. Karlsruhe, F.R.G.: KFK.
Potter, P. E. (1967), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967*. Vienna: IAEA, pp. 337–369.
Potter, P. E. (1970), in: *Plutonium and other Actinides 1970, Nucl. Metall. 17*. New York: Metallurgical Soc. AIME, pp. 859–873.
Potter, P. E. (1972), *J. Nucl. Mater. 42*, 1.
Potter, P. E. (1973), *J. Nucl. Mater. 47*, 7.
Potter, P. E. (1976), in: *Plutonium 1975 and other Actinides*. New York, Amsterdam: North-Holland/American Elsevier, pp. 211–232.
Potter, P. E., Spear, K. E. (1980), *Thermodynamics of Nuclear Materials 1979*. Vienna: IAEA, pp. 195–227.
Prochazka, S. (1989), personal communication.
Prunier, C., Bardelle, P., Richter, K., Stratton, R. W., Ledergerber, G. (1990), *TANSAO 62*, 244.
Ray, I. L. F. (1983), unpublished result.
Ray, I. L. F., Blank, H. (1984), *J. Nucl. Mater. 124*, 159.
Ray, I. L. F., Blank, H. (1986), in: *ENC '86*, Geneva, *Transactions*, Vol. IV, Part 2. Bern: European Nuclear Society, p. 297.
Reavis, J. G., Johnson, K. A., Leary, J. A. (1970), in: *Plutonium and other Actinides 1970, Nucl. Metallurgy, 17*. New York: Metallurgical Soc. AIME, pp. 791–798.
Reynolds, G. L., Bannister, G. H. (1970), *J. Mat. Sci. (letters) 5*, 84.
Rhines, F. N., De Hoff, R. T. (1984), in: *Sintering and Heterogeneous Catalysis*. New York: Plenum Press, p. 49.
Rice, R. W. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 11: MacCrone, R. K. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 199–381.
Richter, K. (1976), in: *Nuclear Energy Maturity, Proc. Europ. Nucl. Conf.*, Paris 1975, Vol. 7. Oxford: Pergamon Press, pp. 20–31.
Richter, K., Blank, H. (1988), in: *IAEA-TECDOC-466*. Vienna: IAEA, pp. 61–70.
Richter, K., Blank, H. (1989), *91st Ann. Meeting Am. Ceramic Soc., Meeting Abstract*. Westerville, Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 384.
Richter, K., Coquerelle, M., Gabolde, J., Werner, P. (1974), in: *Proc. Symp. on Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors*, Brussels, 1973, Vol. I. Vienna: IAEA, pp. 71–84.
Richter, K., Kramer, G., Gueugnon, J. F. (1979), *TANSAO 31* 213.
Richter, K., Gueugnon, J. F., Kramer, G., Sari, C., Werner, P. (1985), *Nucl. Technol 70*, 401.
Roberts, L. E., Brock, P., Findlay, J. R., Frost, B. R. T., Russell, L. E., Sayers, J. B., Wait, E. (1964), in: *3rd United Nations Int. Conf. Peaceful Use Atomic Energy*, New York, Vol. 11. New York: United Nations, pp. 464–471.
Ronchi, C. (1979), *J. Nucl. Mater. 84*, 55.
Ronchi, C. (1987), *J. Nucl. Mater. 148*, 316.
Ronchi, C., Elton, P. T. (1986), *J. Nucl. Mater. 140*, 228.
Ronchi, C., Sari, C. (1975), *J. Nucl. Mater. 58*, 140.
Ronchi, C., Walker, C. T. (1980), *J. Phys. D: Appl. Phys. 13*, 2175.
Ronchi, C., Ray, I. L. F., Thiele, H., Van de Laar, J. (1978), *J. Nucl. Mater. 74*, 193.
Ronchi, C., Coquerelle, M., Blank, H., Rouault, J. (1984a), *Nucl. Technol. 67*, 73.
Ronchi, C., Campana, M., Coquerelle, M., Van de Laar, J. (1984b), *Europ. Appl. Res. Rep. – Nuc. Sci. Technol.*, Vol. 6. Brussels and Luxembourg: CEC, pp. 323–385.
Ross, S. B., El-Genk, M. S., Matthews, R. B. (1988), *J. Nucl. Mater. 151*, 313.
Routbort, J. L. (1971), *J. Nucl. Mater. 40*, 17.
Routbort, J. L., Matzke, H. (1974), *J. Nucl. Mater. 54*, 1.
Routbort, J. L., Matzke, H. (1975), *J. Am. Ceram. Soc. 58*, 81.
Routbort, J. L., Matzke, H. (1987), in: *Europ. Appl. Res. Rep. – Nucl. Sci. Technol., Special Issue: Intendation Fracture and Mechanical Properties of Ceramic Fuels and of Waste Ceramics and Glasses*: Matzke, H. (Ed.). Brussels and Luxembourg: CEC, p. 1063.
Routbort, J. L., Singh, R. N. (1975), *J. Nucl. Mater. 58*, 78.
Rundle, R. E., Baensiger, N. C., Wilson, A. S., McDonald, R. A. (1948), *J. Am. Chem. Soc. 70*, 99.
Russell, L. E., Bradbury, B. T., Harrison, J. D. L., Hedger, H. J., Mardon, P. G. (Eds.) (1964), *Carbide in Nuclear Energy*, Vol. I.: *Physical and Chemical Properties, Phase Diagrams*, Vol. II: *Preparation*

and Fabrication, Irradiation Behaviour. Proc Symp. Harwell, Nov. 1963. London: Macmillan.
Sari, C., Benedict, U., Blank, H. (1968), in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1967.* Vienna: IAEA, pp. 587–611.
Schroerschwarz, R., Lindner, R. (1966), *Radiochim. Acta 6,* 190.
Sci. Technol. Jpn. 9 (1990), 21.
Senor, D. J., Thomas, K., Peddicord, K. L. (1990 a), *J. Nucl. Mater. 173,* 261.
Senor, D. J., Thomas, K., Peddicord, K. L. (1990 b), *J. Nucl. Mater. 173,* 274.
Shalek, P. D., Matthews, R. B. (1981), *TRANSAO 39,* 410.
Sheth, A., Leibowitz, L. (1975), *Report ANL-AFP-11.* Argonne, IL: ANL.
Simmons, R. O., Baluffi, R. W. (1960). *Phys. Rev. 117,* 52.
Simmons, J. M., Leary, J. A., Kittel, J. H., Cox, C. M. (1977), in: *Advanced LMFBR Fuels, ERDA 4455.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 2–14.
Singh, R. N., Routbort, J. L. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62,* 128.
Soullard, J. (1977), *Report CEA-R-4882.* CEN Saclay, France: Comm. Énergie Atomique.
Spear, K. E., Leitnaker, J. M. (1967), *Report ORNL-TM 2106.* Oak Ridge, TN: ORNL.
Stahl, D., Strasser, A. (1964), in: *Carbides in Nuclear Energy,* Vol. 1: Russell, L. E., Bradbury, B. T., Harrison, J. D. L., Hedger, H. J., Mardon, P. G. (Ed.). London: Macmillan, pp. 373–391.
Steiner, H., Freund, D., Geithoff, D. (1984), *Report KFK 3335,* Karlsruhe, F.R.G.: KFK.
Storms, E. K. (1967), *The Refractory Carbides.* New York, London: Academic Press.
Storms. E. K. (1982), *Report LA-9524.* Los Alamos: LASL.
Storms, E. K. (1988), *J. Nucl. Mater. 158,* 119.
Stratton, R. W., Ledergerber, G., Nicolet, M. (1985), in: *Nuclear Fuel Performance,* Vol. I. London: BNES, pp. 155–162.
Suzuki, Y., Arai, Y., Sasayama, T. (1983), *J. Nucl. Mater. 115,* 331.
Tagawa, H. (1974), *J. Nucl. Mater. 51,* 78.
Tamaki, M., Matsumoto, S., Ishimaru, K., Matsumoto, G., Kirihara, T. (1982), *J. Nucl. Mater. 108 & 109,* 671.
Tamaki, M., Ikeda, Y., Matsui, H., Kirihara, T. (1985), private communication.
Tennery, J. V., Bomar, E. S. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54,* 247.
Tennery, V. J., Godfrey, T. G., Potter, R. A. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 54,* 327.
Tetenbaum, A., Sheth, A., Olson, W. (1975). *Report ANL-AFP-8.* Argonne, IL: ANL.
Tokar, M. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56,* 173.
Tokar, M., Nutt, A. W., Leary, J. A. (1970), *Report LA-4452.* Los Alamos: LASL.
Truscello, V. C., Rutger, L. L. (1992), in: *Proc. 9th Symp. Space Nucl. Power Systems, AIP 246.* New York: Am. Inst. Phys., Part 1, pp. 1–23.
Tucker, M. O. (1978), *J. Nucl. Mater. 74,* 17, 34.
Tucker, M. O. (1979), *J. Nucl. Mater. 79,* 199, 206.
Turnbull, J. A. (1971), *J. Nucl. Mater. 38,* 203.
Turnbull, J. A. (1976), *J. Nucl. Mater. 62,* 325.
Turner, D. G. (1974), *Report AECL-4763.* Chalk River, Ontario: Chalk River Nucl. Laboratories.
Van der Walt, C. M., Sole, M. J. (1967), *Acta Metall. 15,* 459.
Van Vechten, J. A. (1969), *Phys. Rev. 182,* 891; ibid. *187,* 1007.
Van Vechten. J. A., Phillips, J. C. (1970), *Phys. Rev. B2,* 2160.
Vollath, D. (1977), *J. Nucl. Mater. 64,* 27.
Wachtmann, J. B., Trefft, W. E., Lam, D. G., Apstein, C. S. (1961), *Phys. Rev. 122,* 1754.
Walker, C. T. (1979), *J. Nucl. Mater. 80,* 190.
Walker, C. T. (1983), *Europ. Inst. Transuranium Elements, Progress Report TUSR 35.* Karlsruhe, F.R.G.: Europ. Inst. Transuranium Elements, p. 19.
Waltar, A. E., Reynolds, A. B. (1981), *Fast Breeder Reactors.* New York: Pergamon Press.
Washburn, T. V., Scott, J. L. (1971), *Proc. Conf. on Fast Reactor Fuel Element Technology,* New Orleans. La Grange Park, IL: ANS, pp. 741–752.
Werner, P., Blank, H. (1981), *Nucl. Technol. 52,* 73.
Whaley, H. L., Fulkerson, W., Potter, R. A. (1969), *J. Nucl. Mater. 31,* 345.
Whapham, A. D., Sheldon, B. E. (1965), *Report AERE-R-4970.* Harwell, UK: UKAEA.
Whipple, R. T. P. (1954), *Phil. Mag. 45,* 1225.
Wilkinson, D. S., Ashby, M. F. (1975), *Acta Metall. 23,* 1277
Wiesenack, W. (1992), in: *IAEA Tech. Comm. Meet. Fission Gas Release and Fuel Rod Chemistry Related to Extended Burnup. Discussion of Session 5, Modelling and Modelling Support.* Vienna: IAEA.
Wood, M. H., Matthews, J. R. (1980). *J. Nucl. Mater. 91,* 35.
Wood, M. H., Matthews, J. R. (1981). *J. Nucl. Mater. 102,* 223.
Zachariasen, W. H. (1973), *J. Inorg. Nucl. Chem. 35,* 3487.
Zimmermann, H. (1982), *J. Nucl. Mater. 105,* 56.

一般阅读资料

Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.) (1983), *Physical Metallurgy.* Amsterdam: North-Holland, 2 Volumes.
Olander, D. R. (1976), *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements.* Springfield, VA: US Dept. of Commerce.

5　核反应堆慢化材料

Brian T. Kelly
AEA Technology, Preston, U. K.
（郑斯奎　蒋有荣 译　周邦新 校）

目　录

符号与缩语表

a　原子离位速率,单位是原子数/(原子·秒)

a_s　在标准 DIDO 中空燃料元件中的原子离位速率

$\Delta a/a$　用 X 射线方法测得的晶体 a 轴方向晶格常数的相对变化

A　原子量

A　传热面积

A_s　标准值

$A_r(\gamma)$　结构因子

b　常数

$\bar{c}$　一个中子与原子核相碰撞,使中子能量从 E_n 降到热平衡能量时所需要的平均碰撞次数

c　裂纹长度

$\Delta c/c$　用 X 射线方法测得的晶体 c 轴方向晶格常数的相对变化

C_p　定压比热

C_{ij}　多晶的弹性常数

c_{lm}　单晶的弹性常数

d、d'　能量沉积剂量

e_{xx}、e_{yy}、e_{zz}　分别为 x、y、z 方向上的应变

E、E_0　杨氏模量

E　激活能,或者离子能

E_1、E_2　与核碰撞前后的中子能量

E_d　从晶格位置上不可逆地位移一个原子所需要的能量

$\bar{E}_d$　对各个方向进行平均的位离能

E_n　中子能量

E_p　一次撞击能,E_1 是单值

f　材料热阻的相对变化

$f_r(\gamma)$　在 x 方向由于产生孔洞而引起的尺寸变化

G_g　每吸收 100eV 能量一种核素的生成速率

h　传热系数

H,H_0　化学反应释放出的热量,单位为 W/cm^3

(H/M)　氢原子与金属原子数之比

k　玻尔兹曼常量(8.61×10^{-5} eV/K)

K　常数

K_a、K_c　石墨晶体平行和垂直于基面的热导

K_r、K_{0r}　辐照过的和未经辐照的石墨在平行于 x 方向的热导

L_a　平行于基面测得的晶体大小

L_c　晶体中一个运动原子的能量,高于这个能量,它的能量损失速率受

	电子过程支配；低于这个能量值时，原子之间的碰撞支配它的能量损失
m	试样质量
M_w	分子量
M_W	堆芯中水的质量份额
n	原子核和中子一次碰撞所产生的平均离位数
N_h	每立方厘米体积中的氢原子数
N_a	阿伏伽德罗常量
N_{ox}	氧化过程产生的活化物质数
P	压力
P	一种石墨性能的值
P	反应堆功率
R	定义为 $\varepsilon\Sigma_s/\Sigma_a$ 的慢化比
S_{ij}	弹性柔量
S	由于材料内部缺陷在单位质量中产生的储能
T	温度(K)
T_c	冷却剂温度(K)
T_g	石墨温度(K)
T_i	辐照温度(K)
T_s	环境温度(K)
$(\Delta v/v),(\Delta v/v)_m$	多晶的体积变化和最大负体积变化
V_f	堆芯中空腔所占的份额
V_m, V_x, V_c, V_1	辐照后 BeO 中各种体积变化
V_w	堆芯中冷却剂所占的体积空间
X	重量损失比
$\Delta X_c/X_c, \Delta X_a/X_a$	分别平行和垂直于石墨晶体六方轴的晶体应变
α_c, α_a	分别平行和垂直于晶体六方轴的热膨胀系数
α_{hlm}	结构因子
α_x	x 方向的热膨胀系数
β_x	x 方向性能变化的系数
γ	快中子剂量
γ^*	新的现象开始出现时的 DIDO 等价快中子剂量
γ_t, γ_{f0}	断裂功
ε	中子和原子核碰撞引起的平均对数能量减小量
ε_c	蠕变应变
θ	中子散射角
θ	DIDO 等价温度
λ, λ_0	气体通过多孔材料和在某一自由气体中扩散系数的比值

$\nu_s(E_n)$　能量为 E_n 的中子与原子核发生一次碰撞能使原子离位的平均数

ρ　密度

ρ_g　气体密度(g/cm^3)

σ、σ_0　强度

$\sigma(E_n)$　原子核对于能量为 E_n 中子的弹性散射截面

σ_y　应力

σ_s　原子核的微观散射截面(cm^2)

σ_t　拉伸强度

Σ_a　原子核的宏观吸收截面(cm^{-1})

Σ_s　原子核的宏观散射截面(cm^{-1})

$\varphi(E_n)\,dE_n$　中子能量在 E_n 到 E_n+dE_n 范围内的中子注量率

$\varphi(E_n)$　能量为 E_n 的中子单位注量率在单位时间内产生的损伤

BWR　沸水堆

DEN　损伤剂量的 DIDO 等价镍量度

dPa　每一原子的位离数

DIDI　位于英国 Harwell 原子能管理局工艺部的材料试验堆

EDN　等价 DIDO 镍

ENDF　审评过的核数据文件

PLUTO　位于英国 Harwell 原子能管理局工艺部的材料试验堆

PWR　压水堆

SNAP　核辅助发电系统

• p. 369 •

5.1 引　　言

由于中子能使$^{235}U_{92}$，$^{239}Pu_{94}$和$^{233}U_{92}$发生裂变反应，并且平均来说，每次裂变产生的中子数大于1，这才使建造核反应堆成为可能。如果每次裂变产生的中子有一个继续引起另一次核裂变，则就发生自持反应。裂变反应产生的中子能量可以用 Maxwellian 分布来描述，平均值在 2MeV 左右。每次裂变产生的中子数约为 2.5。由中子引发的反应，其反应截面随着中子能量的增加而减小，所以降低裂变中子的能量是有利的，可以提高持续核裂变反应的可能性。利用称作为慢化剂的一些材料可以达到这一目的，在慢化剂中，中子和核的碰撞会降低中子能量而不过多地吸收中子。原则上很多材料可以作为慢化剂，但在实际上只有很少几种已被采用。使用慢化剂的反应堆一般被称为热反应堆或者超热反应堆，这取决于中子能量减小的程度。本章叙述了对慢化剂材料的一般要求及已广泛使用的慢化材料在使用中的行为。

5.2 一般考虑

在我们感兴趣的能量范围内，即从几个 kT(k 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度）到 10MeV 左右，中子和静止状态的原子核之间的相互作用可以用弹性碰撞即与处理台球碰撞一样的标准方法来进行很好的处理。如果原子核的原子量是 A，那么初始能量为 E_n 的一个中子损失的能量 ΔE_n 由 Glasstone 和 Edlund(1950)给出：

$$\frac{E_n - \Delta E_n}{E_n} = \frac{A^2 + 2A\cos\theta + 1}{(A+1)^2} \tag{5-1}$$

式中，θ 是质量中心系统中的中子散射角。公式(5-1)可以改写成

$$\Delta E_n = E_n\left[\frac{2A(1-\cos\theta)}{(A+1)^2}\right] \tag{5-2}$$

当 $\theta=\pi$ 则 $\cos\theta=-1$，ΔE_n 达最大，括号内的值变为$[4A/(A+1)^2]$，并用 α 来表示。在质量中心系统中散射一般是各向同性的，中子损失的平均能量是最大能量的一半，即

$$\overline{\Delta E_n} = \frac{1}{2}\alpha E_n \tag{5-3}$$

式(5-3)表示每次碰撞中子的能量损失与散射核的原子量有关，在最轻的氢原子核的情况下，$A=1$，$\alpha=1$，因而一个中子与一个氢核发生一次碰撞就可能失去它全部的动能，对于碳原子，$A=12$，则 $\alpha=0.284$。随着原子量 A 的增加，α 可用下式表示：

$$\alpha = 1 + \frac{(A+1)^2}{2A} \tag{5-4}$$

• p. 370 •

对于中子和原子核的碰撞，一般习惯定义一个平均对数能量减小 ε，也就是 $\ln(E_1/E_2)$碰撞的平均值，E_1 和 E_2 分别是碰撞前后的中子能量。

ε 由下式给出：

$$\varepsilon = 1 + \frac{(A+1)^2}{2A}\ln\left(\frac{A-1}{A+1}\right) \tag{5-5}$$

随着 A 增大，趋近于 $2/(A+2/3)$。ε 与中子初始能量无关，中子与某一特定慢化剂的原子核碰撞，从初始能量 E_n 降到热能 kT 所需要的平均碰撞次数：

$$\Sigma_r = \ln[E_n/(kT)]/\varepsilon \tag{5-6}$$

乘积 $\varepsilon\Sigma_s$ 是表征慢化剂效率的一个较好的值，Σ_s 是原子核对中子的宏观散身截面，

$$\Sigma_s = N_0\rho\sigma_s/A \tag{5-7}$$

N_0 是阿伏伽德罗常量，ρ 是密度，σ_s 是微观散射截面。表 5-1 列出了几种慢化剂的 ε，从 2MeV 降到热能的碰撞次数 c 以及称为慢化能力的 $\varepsilon\Sigma_s$。

表 5-1　几种慢化材料的性能

元素	原子量 A	慢化能力 $\varepsilon\Sigma_s(\mathrm{cm}^{-1})$	慢化比 R	碰撞次数 Σ
氢	1	—	60	18
氦	4	1.6×10^{-5}*	83	43
铍	9	0.176	159	86
碳	12	0.064	170	114

* 在常温、常压下。

显然，吸收中子的材料是不能作为慢化剂的，因为每次裂变产生的中子，至少需要有一个中子用作继续的裂变。慢化系数 R 可以定义为 $R=\varepsilon\Sigma_s/\Sigma_a$，$\Sigma_a$ 是原子量为 A 的原子核的宏观吸收截面。表 5-1 也列出了 R 的值。

如果气体被压缩成高压状态，则它们也可以是一类好的慢化剂，否则为了使中子与可裂变核发生碰撞前速度降到足够慢，反应堆体积就会庞大得无法接受，因此我们不再继续讨论这类情况。

在液态或固态慢化剂中，中子能量(在某些情况下 γ 能也是这样)的损失引起这些材料发生某些变化，这些变化可以用放射性分解和辐照损伤这两个一般使用的术语来描述，尽管它们之间有某种程度的交叉重叠。

(a)辐射分解

在辐射分解的情况下，原子核或电子吸收的能量促使生成瞬态和稳定的化学产物，在纯粹的热过程情况下，不可能生成显著浓度的这种化学产物。水是通常使用的慢化材料，它可以被辐射分解为氢和氧(见 5.4.3)。以石墨形式存在的碳这种慢化剂，由于在气相中的能量沉积，在远低于热过程的温度下与二氧化碳气体会发生明显的反应。这种类型的过程可以用 G 值描述，即每吸收 100eV 能量所生成的某种化学产物的数目。由于原子的离子化能在 10eV 左右。可以推测这个 G 值在 1—10/100eV 范围内。

(b)辐辐损伤

• p. 371 •

在辐照损伤过程中，传递给固体材料原子核的中子能量使固体材料产生晶格缺陷，从而改变它们的性质，有时还相当明显。

对不同材料来说，这种损伤过程的具体情况差异很大，必须用实验方法进行探索。

在某些条件下，中子与原子核作用的另一个重要过程是原子核的嬗变，这一过程同样可以明显改变材料的性质，如(n,p)和(n,α)反应，尽管原子核不总会发生嬗变，但一般可

由高能中子引发。

辐照损伤过程值得作进一步简化考虑。在固体中一个原子的结合能是几个电子伏特，把原子从晶格位置不可逆地位移到间隙位置所需要的能量是几倍于它的结合能，约 20eV 左右。这个能量称作为离位能 E_d(eV)，由于固体的晶格结构，可以推测这个能量是随着与中子碰撞后核的运动方向不同而变化的。由公式(5-3)给出的中子损失的能量传递给了原子核，只要它大于 E_d(在各方向的平均值)，原子就发生离位。许多离位原子的能量大于 E_d，因而在晶格中可以继续产生二次离位。一旦运动状态下的原子能量降低到 L_c，即原子不再能被离子化的水平，那么原子的力学状态，原子间的碰撞就可以相当简化地被描述(Kinchin 和 Pease，1995)。作为粗略的近似，在原子量为 A 的单一性晶格中，碰撞在质量系统中是各向同性的，那么只要运动原子的能量低于 $L_c \sim A$(keV)，每次碰撞所传递的能量是该原子能量的一半。在这种情况下，原子核和中子一次碰撞所产生的平均离位数

$$n = \alpha E_n/(4E_d) \tag{5-8}$$

而当原子核从中子得到的能量大于 L_c 时，则

$$n = \frac{L_c}{4E_d}\left[2 - \frac{L_c}{\alpha E_n}\right] \tag{5-9}$$

每次碰撞所引起的离位数的更精确的计算方法将在第九章中讨论。多种原子组成的固体中离位率的计算更加复杂，特别在各组成原子的原子量变化较大且每一种原子都占了相当比例的情况下(Lux 和 Pazsit，1981)。

5.3 固体慢化剂

已经建造的第一座核反应堆是用石墨作为慢化剂，这是因为当时在金属冶炼工业中已经采用大小适当的块状高纯石墨作为电极(Mantell，1968)，同时可以避免昂贵的铀的富集过程，利用天然铀建造这种反应堆。石墨已经用于各种类型的反应堆，包括钚生产堆和二氧化碳冷却的动力堆(Kelly，1978)。它是目前使用的最主要的固体慢化剂，而且今后至少 40 年，使用石墨的反应堆将继续占有重要地位，因此本章大部分篇幅将论及它。

5.3.1 石墨制造

• p. 372 •

核反应堆中使用的石墨慢化材料由焦碳制成，这种焦碳可以由多种方法制得(Mantell，1968)。焦化所得的产品被粉碎，然后加热到 900~1300℃进行煅烧，去除挥发性物质，以防止后续过程中收缩过大。近代某些工艺，在煅烧过程中避免或者降低挥发性物质的损失，从挥发性材料中生产出碳素。焦碳由油类或沥青等高分子量化合物制得，它的结构可以变化很大。石油焦产品具有明显的非等轴性和高度择尤取向的结构，而沥青焦产品的结构是各向异性但非等轴性程度较小。特殊的原料可以生产出极其复杂的各向同性的焦颗粒，例如，Gilsonite 天然沥青和 Santa Maria 焦源。

在焦化和煅烧之后，通常是把焦碳粉碎到一定的尺寸分布，它的大小接近于所要求的碳体的大小，碳体的大小又随着最终石墨制品的增大而增大。粉碎后的焦碳进行筛分，线尺寸小于 0.4mm 的细颗粒称作为焦粉，而粗的可以超过 1cm。不同尺寸焦碳颗粒的适当

配比对最终石墨的性能影响很大。

一定大小配比的焦碳颗粒与煤沥青油相混合，产生一种可塑的混合料，混料是在能保证好的混料效果的温度下进行。这种可塑的混合料经挤压，模压或等静压的方法成型到所希望的形状。在成型过程中，焦碳颗粒的形状是重要的，因为非等轴颗粒在挤压或压制过程中要择尤取向，从而得到各向异性的最终产品。本来各向同性的等轴焦粒产生各向同性的最终产品，与成型工艺无关。长条状焦粒的长轴将趋向于平行挤压方向或者垂直于模压方向，从而使产品呈现以挤压或压制方向为轴的旋转对称性，这种对称性与石墨晶体以六方轴为对称轴的情况基本一致。

成型半成品在750—900℃的温度下进行烘烤，使沥青粘结剂焦化而成固体。烘烤时把成型半成品堆放在导电的粒状焦床炉内。使用焦碳作为填料一方面作为支撑成型半成品，同时又提供了加热介质。炉子各部件的导热性能都很差，并有大的炉腔，这意味着一个烘烤周期需要数十天。这期间大约挥发了 1/3 的沥青粘结剂，从而减小了密度。

烘烤以后，用选定的煤焦油沥青进行一次或多次浸渍，每次浸渍后再进行烘烤使沥青碳化，用这种方法提高半成品密度，为易于浸渍，浸渍用的沥青油熔点和粘滞度要比作为粘结剂的沥青油低。一般 2—3 次浸渍烘烤过程可以产生所需要的密度增量。

• p. 373 •

最后石墨化是在 Acheson 炉内进行，温度为 2600—3000℃之间。碳块堆放在导电的焦碳内，然后整个埋在热绝缘的沙粒中，大电流从水冷电极通入，流经焦碳，水冷电极位于支撑在耐火砖炉壁的炉子两端上。加热-冷却周期约 20 天，冷却以后就可以卸料。制造石墨的费用很高，每生产一公斤石墨要耗电 2—5kW・h。最终的热处理去除了挥发性杂质，但是，为了减小中子吸收，核用石墨的纯度要很高，这是通过选用高纯焦碳或者在制备焦碳或石墨过程中加入纯化工艺来取得的。上述过程中，有许多其它不同的方法，如热加工最终产品或者使用某些专门的浸渍剂，但至今没有一种在反应堆内大规模使用。

完好石墨的晶体结构已很清楚(Ruland，1968)，如图 5-1 所示。它是由共价结合的碳原子以六方网格片层组成，碳原子的间距为 1.42×10^{-8}cm，片层以 ABAB 的堆积次序相结合，结合力较弱，片层间距为 3.3535×10^{-8}cm。有时，可观察到 ABC 的堆积次序，这与不全位错的排列有关(Amelinckx 和 Delavignette，1966)。用于制造石墨的多晶焦碳的晶体不太完好，每六层中近似有一层发生堆垛层错。石墨晶体可有两个明显不同的量度，平行于基面的晶体大小 L_a 和垂直于基面的晶体大小 L_c。由于某些已经清楚的原因，不同的测试方法得到稍有差别的结果，但是可以预期，用 X 射线方法测定制造核级石墨的焦碳的 L_a 和 L_c，它们应该分别在 800×10^{-8} cm 和 600×10^{-8}cm 左右(相同试样，根据热学性能和电学性学分析，L_a 要大3倍，见 Kelly，

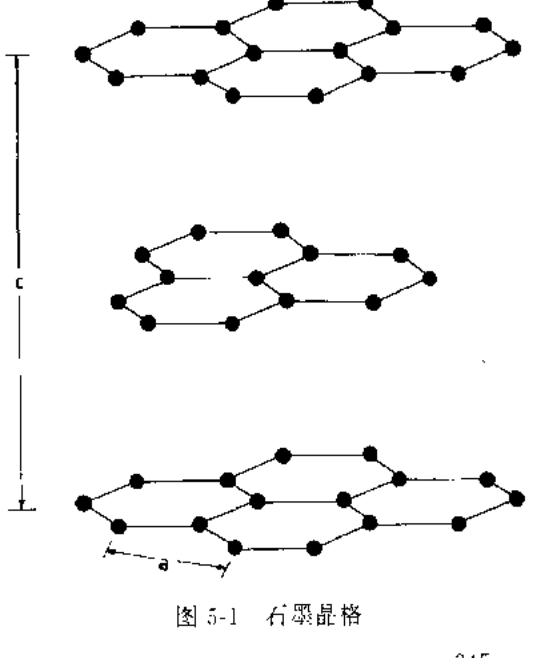


图 5-1　石墨晶格



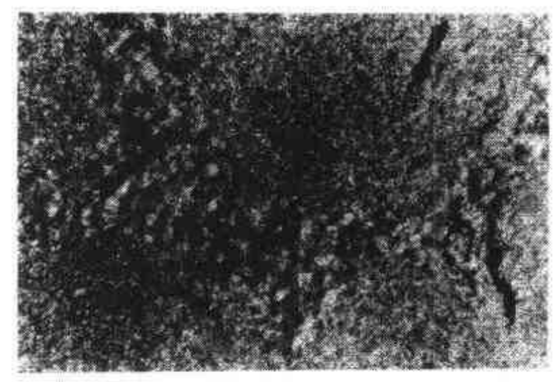


图 5-2　典型石墨的金相照片

1981)。尽管最终热处理温度比较高，多晶石墨的金相分析清楚地表明仍存在焦碳的粒状结构，如图 5-2 所示，这是近期堆用石墨的结构，这种石墨是用美国 Utah 发现的称作为 Gilsanite 天然沥青制得的焦碳作为原料。

用于早期核反应堆的核级石墨是基于冶金工业用的电极石墨，那时趋向于使用针状焦碳和会产生各向异性的挤压成型工艺，这种工艺使焦粒长轴平行于挤压方向。后来发现这样制得的石墨有一些不足之处，作为一种改进，发展了几种专门用作核反应堆慢化剂的石墨，这种石墨各向趋于同性，密度和强度比早期的高，中子辐照性能也得到了改善。

石墨作为反应堆慢化剂的主要困难是由于辐照损伤，辐照损伤使它的性能发生明显的而且是连续的变化，从而在设计稳定的寿命长的慢化剂结构时遇到了一些难题。

首先我们考虑石墨辐照损伤的基本机理及辐照损伤对各种类型石墨的尺寸稳定性和性能的影响，然后叙述辐照分解氧化的过程，这种过程在空气和二氧化碳冷却的反应堆内是重要的。最后描述这些现象对堆芯结构产生的影响。

5.3.2　石墨的辐照损伤机理

中子能量小于 2MeV 左右时，中子与碳原子核的弹性散射截面基本保持不变，在 $4.5\times10^{-24}\text{cm}^2$ 左右，随着中子能量增加，由于发生某些非弹性散射，弹性散射截面减小，公式(5-2)表明：A 等于 12 时，能量为 E_n 的中子可以传递出的最大能量份额是 0.284，平均值是 0.142。较高能量状态下的碳原子一次碰撞把能量损失在固体的电子中，结果在公式(5-8)和(5-9)近似的情况下，离位数等于 $L_C/2E_d$，与中子起始能量无关。

已经用几种不同的方法测得了从晶格中不可逆地位移一个碳原子所需要的能量 E_d (Kelly, 1981)，但在数值上存在明显的差别，因此在比较不同作者报道的原子离位数的不同计算结果时要多加小心。在许多英国作者的计算中，E_d 值使用了 60eV，而其它一些国家的作者采用 25eV。在实际情况下，重要的是不同中子谱下的原子离位的相对数，但在理论模型中，离位数的绝对值是重要的。

· p. 375 ·

中子和原子核碰撞引起的一次原子离位会产生进一步的离位，最终形成级联，Simmons 在 1965 年就已经详细分析了级联过程，指出在石墨晶格这种相对开放的结构中，级联是分布在一定的体积范围内，而不像在其它固体中形成的离位峰。这些离位趋于以 5—10 个原子结成小团，而且在大多数的情况下，可以认为它们是随机发生的。中子能量在 E_n

和 E_n+dE_n 之间，中子通量为 $\varphi(E_n)dE_n$，原子离位速率 da/dt 可以用下式表示：

$$\frac{da}{dt}=\int_0^\infty \varphi(E_n)\cdot\sigma(E_n)\cdot\gamma(E_n)\cdot dE_n(s^{-1}) \tag{5-10}$$

式中，$\sigma(E_n)$是散射截面，$\gamma(E_n)$是原子与一个能量为 E_n 的中子碰撞后的平均离位数。可以假定：在中子辐照下石墨的某种性能 P 的变化速率正比于

$$\int_0^\infty \varphi(E_n)\cdot\psi(E_n)\cdot dE_n \tag{5-11}$$

式中，$\psi(E_n)$是一个能量为 E_n 的中子的损伤函数，由 $\sigma(E_n)$确定。尽管是一种假设，但用来比较石墨在不同中子谱下辐照时得到了很好的结果。

在不同的近似条件下，一些作者计算了函数 $\gamma(E_n)$。图 5-3 表示了函数 $\gamma(E_P)$，E_P 是碳原子一次碰撞能，它与 E_n 的关系由公式 5-1 和 5-2 决定。标志为 KP 的两条曲线是利用 Kinchin-Pease 公式 5-8 和 5-9，L_C 分别取 12keV 和 25keV 计算得到的。标志为 NRT 的曲线是利用 Norgett 等人(1975)的方法，这两种方法基本类似，只是后一方法更实际地考虑了原子与原子的散射，在公式(5-1)中乘上了一个 0.8 的修正因子。

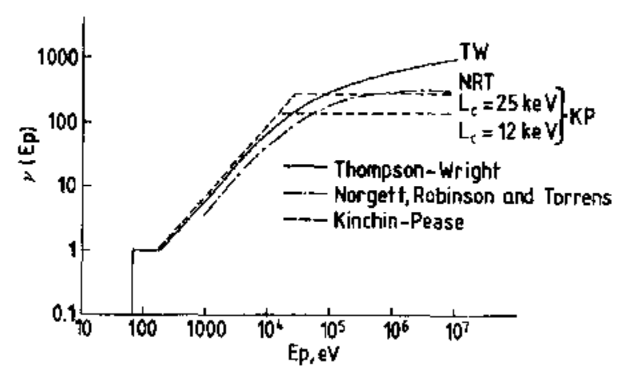


图 5-3 由 Kinchin 和 Pease(1955)，Thompson 和 Wright (1965)，Norgett 等(1975)计算得到的一次离位函数的比较

标志为 TW 的最后一条曲线由 Thompson 和 Winght 计算得到，它已经成为在不同中子谱时计算相对损伤的标准。计算时，石墨中碳离子的能量损失速率被用作计算产生原子离位的能量比例，离位数由下式给出：

$$\gamma(E_p)=\frac{1}{2E_d}\int_o^E\frac{(dE'/dx)_c}{(dE'/dx)_c+(dE'/dx)_e}dE' \tag{5-12}$$

式中，(dE/dx)是由于碰撞引起的单位路程的能量损失速率$(dE'/dx)_e$是由于电过程引起的单位路程的能量损失速率，在这些计算中，取 $E_d=60eV$。另外的一些结果也表示在图 5-3中。利用现代计算方法(Wright，1962)，可以计算反应堆内的中子谱及其在空间的变化，从而算出相对辐射损伤速率。在不同的中子谱下直接测量石墨性能，用测得的相对损伤速率与根据理论模型计算的结果相比较，就可以校验理论模型是否正确。已经对石墨进行了大量的辐照实验，结果与模型预示的符合得很好，但是在叙述这些研究之前，必须讨论这些性能测试结果及它们与描述辐照的变量之间的关系。

· p. 376 ·

一个辐照实验由三个变量决定：单位原子总的离位数 at，t 是时间，单位为秒；原子离位速率 a，单位为原子数/(原子·秒)；辐照温度 T(K)。第一和第三个变量已被大家接受，但尽管当辐照损伤强烈依赖于温度及为了精确预测或分析辐照损伤时，离位速率的影响是重要的，它却常常被忽略。

在对材料进行辐照损伤预测时，目前大多数情况下使用的标准单位是 dpa，即单位原子的离位数，但是由于历史的原因，描述石墨辐照损伤用了一些不同的表示方法，尽管它

们也是基于一个 dpa 的度量。在英国原子能管理局 Harwell 研究所的 DIDO 和 PLUTO 材料试验堆标准型中空燃料元件中已进行了相当数量的实验。利用 Thomspon-Wright 模型，E_d 取 60eV，计算了 DIDO 反应堆 Mk Ⅲ 中空燃料元件内试样的原子离位速率，结果为 5.24×10^{-8}/s，用$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ 反应测得该中空燃料元件内为 $4\times10^{13}n/(cm^2\cdot s)$，反应截面取 $0.107\times10^{-24}n/cm^2$。用 DIDO 等价剂量 $n./cm^{-2}$(EDN)或者 n/cm^{-2}(DEN)表示不同中子谱的剂量，也就是用$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ 反应在 DIDO 堆的 Mk Ⅲ 中空燃料元件内中子谱的情况下测得的中子剂量，该中子谱产生的总原子离位数与用 Thompson-Wright 模型，$E_d=60eV$ 时的计算结果相同。$1n\cdot cm^{-2}$(等价的 DIDO 镍)等于 1.313×10^{-21}dpa/原子，或者换句话说，剂量达到 $7.63\times10^{20}n/cm^2$ 时(EDN)，所有的原子都被离位。在 1972 年这些单位已由 IAEA 专家组推荐。为了最佳估计绝对离位数，这个值应乘上 60/25。

在美国已经证实：在一系列的反应堆中子谱的范围内，石墨的离位速率相当精确地正比于能量大于 0.05MeV(早期认为大于 0.18MeV)的中子注量率，这一注量率或者剂量应该除以 2 给出等价 DIDO 镍注量率或剂量。这些单位在美国石墨辐照损伤的研究中是常用的。

在研究材料性能变化时，都存在原子离位速率的影响，而且在给定剂量下的性能变化都与辐照温度有关。如果要评价性能变化或者离位速率与温度的关系，必须在有数量级差别的不同离位速率下进行。在英国进行的工作习惯于从不同实验积累起来的数据中消除离位速率的影响，也就是性能变化仅仅与两个变量，即剂量和辐照温度有关，办法是给每一组实验结果赋予一个假想的温度，该温度称作为 DIDO 等价温度 θ (K)，它与实际的辐照实验温度 T_i(K)的关系由下式给出：

$$\frac{1}{\theta}-\frac{1}{T_i}=\frac{k}{E}\ln\frac{a}{a_s} \tag{5-13}$$

· p. 377 ·

式中，a_s 是在标准 DIDO 中空燃料元件中用$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ 反应测得中子注量率为 $4\times10^{13}n\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}$时的离位速率，$a$ 是用相同方法对该辐照实验计算得到的离位速率，k 是玻尔兹曼常量，E 是激活能，θ 是辐照温度(K)，这个温度对于标准离位速率 $a_s(s^{-1})$所引起石墨性能作为离位速率函数的相同变化是必须的，如像在温度 T_i(K)和离位速度 $a(s^{-1})$下进行试验所观察到的那样。从动力学模型出发，式(5-13)可以有许多方法推导出来。实验已经证实，两组辐照实验在同样温度，但在不同时间下达到相同的离位剂量，也就是说以不同的离位速率进行辐照，结果引起了性能的不同变化(Bridge 等，1963a)。但是同样发现，只要适当选取方程(5-13)中的激活能 E 的值，离位速率的影响可以避免，实验结果可以表示为剂量和辐照温度的函数。对离位速率的影响已进行了一系列研究(Bridge 等，1963b；Bell 等，1962；Brocklehurst 等，1981；Kennedy and Eelherly，1981)，并且得到了合适的激活能值。

在相同温度和相似离位速率下，比较石墨性能作为离位剂量函数的变化，可以校核用原子的离位速率作为一种有效的剂量尺度以消除速率的影响。在一定中子谱范围内，已经利用不同的石墨性能进行了这一工作。最常用的是标准石墨的电阻，但其它一些性能，如尺寸变化也给出了相同的结果，表 5-2 比较了离位与镍激活通量的比值，这比值已归一化到 DIDO 中的比值。

表 5-2　计算和实测得到的石墨辐照损伤速率的比较

位置	计算值 $\frac{[(d\alpha/dt)/\varphi Ni]}{[(d\alpha/dt)/\varphi Ni]_s}$	测量值/标准值	参考
DIDO 中空燃料元件	1.00	1.00	By definition
PLUTO 空的格栅位置	0.975	1.22	Bell et al. (1962)
DR-3 空的格栅位置		0.90	Bridge et al. (1963b)
BR-2,Mol,中各燃料元件	1.00	0.90	
HFR-Petten 堆芯	1.02	1.0	Zijp and Rieffe(1972)
BEPO TE10 空道	2.31	2.04	
1. 空的燃料元件通道	2.36	2.04	Bell et al. (1962)
2. 中空燃料元件通道	0.98	0.87	
Windscale AGR			
1. 可替换的燃料元件支架 B	2.70	2.28	
D	2.71	2.03	
2. 回路支架	2.60	2.08	
3. 回路控制支架	2.60	2.51	Gray and Thorne (1968)
4. 燃料元件-内环外环	1.18	1.06	
	1.39	1.06	
x-空道	2.12	2.10	
Dounreay 快堆堆芯	0.46	0.50	Martin and Price (1967)

从性能变化推算出了 Mk Ⅱ 中空燃料元件中具有这一比值的位置,一般符合得很好。但是,Morgan 认为:Thompson-Wright 计算趋于给出比实际测量值高的离位速率比,这说明高能中子产生了相对严重的损伤,利用下列公式,Margan 给出了新的计算方法:

$$\gamma(E_p) = \frac{E_p}{2E_d[1 + Kg(\varepsilon)]} \tag{5-14}$$

• p. 378 •

式中,K 和 $g(\varepsilon)$由 Linkard 等在 1963 年给出。Pohinson 在 1969 年提出,$g(\varepsilon)$可以用下式进行近似计算,

$$g(\varepsilon) = \varepsilon + 3.4008\varepsilon^{1/6} + 0.40244\varepsilon^{3/4} \tag{5-15}$$

式中,$\varepsilon = E_p/E_1$;对碳原子而言,$K = 0.12748$,$E_1 = 5686.7\text{eV}$。

利用评价过的核数据文件(ENDF/BIII),并考虑了非弹性和各向异性散射,新的计算方法在较高的中子能量情况下,确实得到了比较大的损伤结果。但是,对不同的中子谱,除了随能量增大而增加外,损伤的比率对函数 $\gamma(E_p)$是极不敏感的。Wright 的计算方法(1962 年)和利用 Thompesen-Wright 公式计算 DIDO 等效剂量继续被使用着。Norgett 等人(1975)的方法也已经用于预测聚变堆中子谱辐射下的材料的损伤速率,重要的一点是聚变堆中中子能量可以高达 14MeV,在这种情况下,考虑到可能发生硬球散射和局部的

重新组合，公式(5-14)表示的$\gamma(E_p)$函数要乘上0.8。Genthon(1976)认为相对损伤速率是变化不大的。

下面，我们开始叙述原子离位对石墨性能的影响。

5.3.3 石墨的辐照效应

5.3.3.1 石墨中的储能

在历史上第一次受到人们重视的石墨辐照效应的严重后果，是由于上节所述过程所形成的晶体点阵缺陷，在石墨晶体内存在过多能量，这种过多的能量被称作为储能或Wigner能，以纪念曾预言存在这种效应的著名物理学家Wigner。已经发现，在室温下进行中子辐照，如用燃烧热的增加来测量，这能量可以达到2720J·g^{-1}。如果绝热释放，这能量可以使石墨温度升高到1300K左右，经过相当小的剂量辐照，就可部份地看到这种现象。如果试样温度被加热到70℃左右，它的温度将很快上升到400℃，然后很快返回到室温，图5-4表示了这样一个试样的行为，试样放于保持在200℃的高热容的炉子内，这是一种监督各类反应堆条件的粗略技术。显然，人们担心温度突然上升可能引起反应堆的严重事故，因此产生了在达到这种情况之前，用可控加热的办法来消除石墨慢化剂中储能的技术。设计并制作了各种不同的量热计，用来确定：

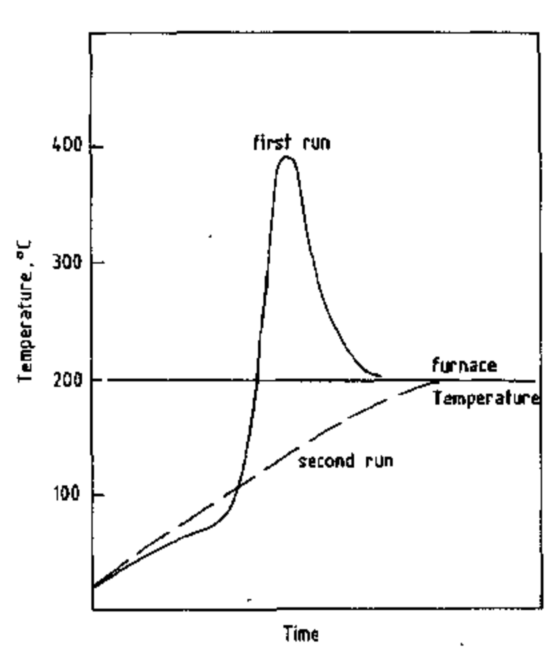


图5-4 30℃辐照过的石墨放在200℃等温炉内的行为

·p.379·

(a)在恒温或绝热条件下，储能作为时间函数的释放速率。

(b)当石墨等速升温时，每单位温升作为温度函数的储能释放速率，这被称作为回火或者线性温升量热法，[不同量热计的详细说明见Simmons(1965)]。

图5-5表示了作为温度函数的单位温升的储能释放，试样是在美国Ganford钚生产堆上的可冷却试验孔道中进行辐照，但测量是在英国进行的(Bridge等1963a)。

图5-4表明：这种能量释放是如何引起温度迅速上升的，当周围温度为T_s，石墨小试样的温度为T_g，控制石墨试样温度的公式可以写成

$$m\left(C_p - \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T_g}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T_g}{\mathrm{d}t}\right) = hA(T_g - T_s) \tag{5-16}$$

式中，M是试样质量，A是试样表面积，C_p是比热，h是试样对周围介质的传热系数，S是单位石墨质量的储能，t是时间，$(C_p - \mathrm{d}S/\mathrm{d}T_g)$是石墨的有效比热，它可以是负值$(C_p - \mathrm{d}S/\mathrm{d}T_g)$与升温速度有关，但不是很敏感。

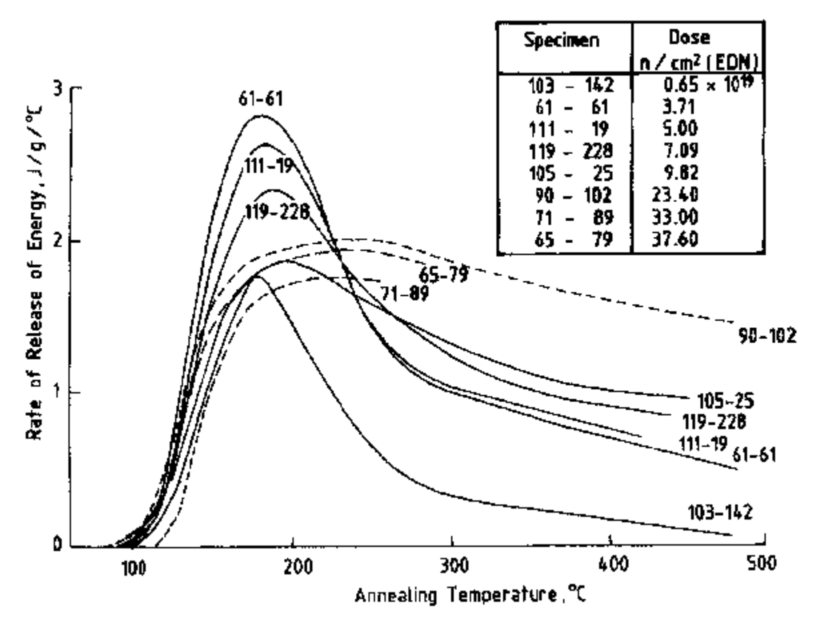


图 5-5　储能释放速率：Hanford 冷却试验孔石墨温度 30℃

图 5-6 中值得注意的特点是200℃时储能释放速率的峰值，开始释放速率增加，然后随着辐照剂量的增大而减小。能量储存速度随辐照温度增加而减小。图 5-5 表示辐照温度分别为 150℃，200℃，250℃，辐照剂量达到 5×10^{20}n · cm^{-2}左右(EDN)的试样储能释放速率，具体的剂量值表示在图中。对于这三个温度中的每一温度，能量释放速度达到大致相同的水平(Bell 等，1962)，但在更高的辐照温度时，储能达到饱和，随温度增加，饱和能量值下降，对于辐照温度大于150℃时储能的不同测量结果，已经找到了一些关系式，它们是

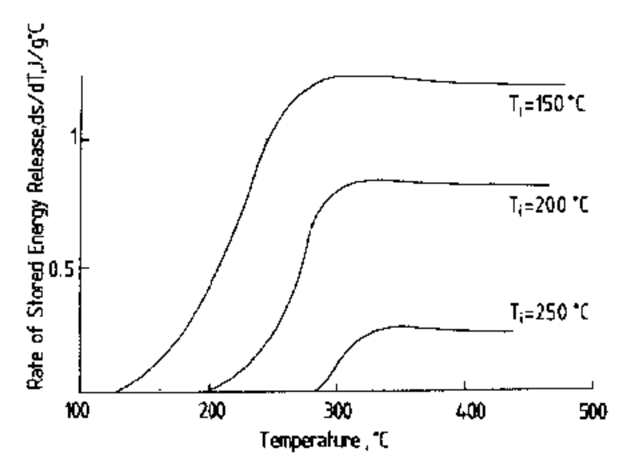


图 5-6　辐照温度大于 150℃的储能释放曲线，辐照剂量为 5×10^{20}n · cm^{-2}(EDN)

· p. 380 ·

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T_g}\right)_{400} = \left(\frac{S}{1670}\right) \tag{5-17}$$

下标 400 表示测量温度是 400℃，

$$S = 27.2f(\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}) \tag{5-18}$$

S 是总的储能，f 是室温下测得的热阻的相对变化(Bell 等，1962)，试样是英国堆用 A 级石墨，式中的常数项与石墨种类有关。最近，对取自运行中的石墨慢化剂的试样进行测量，其结果与材料试验堆中实验取得的数据符合得很好，这说明采用等价剂量和温度的方法是可行的。

辐照温度大于 150℃，单位温升的能量释放速率大致保持在一个不变的水平上，而且

总是低于比热，这意味着除了在极完好的绝热条件下(基本上是不可能的)，不可能发生大的温升，但是，石墨的有效比热可以明显减小，这样慢化剂的热容也可以减小到使事故更加恶化。当辐照温度高于 300℃时，储能不再是重要的(Bell 等，1962)。

很好理解了石墨中的储能后，我们的注意力将转向它的其它性能的变化，特别是尺寸的变化。

5.3.3.2　辐照后石墨的尺寸变化

利用 X 射线测量晶格常数表明：辐照后石墨层间间距增大，而层面上原子间距减小。Simmons(1959)认为这些变化反映在多晶石墨的宏观尺寸变化上，它可以增加，也可以减小。

• p. 381 •

直接测量石墨单晶(Simmons，Reynolds，1962)和用甲烷热解沉积制得的高度择尤取向多晶石墨(Kelly 等 1966；Yoshikawa，1964；Price，1974；Kell 和 Brocklehurst，1976)，结果表明垂直于基面方向的晶体伸长量或者平行于基面方向的收缩量总是等于或者大于等效的 X 射线测得的应变量。定义直接测得的垂直或平行于基面的晶体应变分别为 $\Delta X_c/X_c$ 和 $\Delta X_a/X_a$，而相应的晶格常数变化用 $\Delta c/c$ 和 $\Delta a/a$ 表示，那么在任何特定的辐照中

$$\Delta X_c/X_c \geqslant \Delta C/C \text{ 和 } \quad |\Delta X_a/X_a| \geqslant |\Delta a/a|$$

• p. 382 •

图 5-7 和 5-8 是高度取向的多晶石墨一系列等温辐照实验得到的结果，在较低的辐照温度下，晶体尺寸变化与晶体完整性无关；但是辐照温度提高时，不太完整的晶体的尺寸变化随温度增高而增大；温度更高时，更完整的晶体的尺寸变化也增大了。

用透射电子显微镜直接观察证实(Reynolds 和 Thrower，1965)：除了在很低的温度下，4±2 个原子形成的间隙原子团与位错环同时存在，晶体生长是由于间隙位错环的形成和生长，线性空位团的塌陷或者消失，即空位环的两维模拟解释了基面大的收缩(Kleey 等 1966)。这些缺陷的存在同样解释了石墨中辐照损伤的不饱和现象(Kelyy 等，1966)。晶体尺寸变化经常发生，在晶体体积不变的情况下，但也不一定总是这样，例如：如果 γ 是 DIDO 等价中子剂量，这相应于

$$\frac{1}{X_c}\cdot\frac{\mathrm{d}X_c}{\mathrm{d}\gamma}+\frac{2}{X_a}\cdot\frac{\mathrm{d}X_a}{\mathrm{d}\gamma}=0 \tag{5-19}$$

Simmons 提出(1959)多晶石墨中 X 方向的尺寸变化 e_x 与晶体尺寸变化的关系可由下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}e_x}{\mathrm{d}\gamma}=A_x(\gamma)\left[\frac{1}{X_c}\cdot\frac{\mathrm{d}X_c}{\mathrm{d}\gamma}-\frac{1}{X_a}\cdot\frac{\mathrm{d}X_a}{\mathrm{d}\gamma}\right]+\frac{1}{X_a}\frac{\mathrm{d}X_a}{\mathrm{d}\gamma} \tag{5-20}$$

系数 $A_x(\gamma)$ 称作为结构因子，它也出现在热膨胀系数的关系式中

$$\alpha_x=A_x(\gamma)[\alpha_c-\alpha_a]+\alpha_a \tag{5-21}$$

式中，α_x 是多晶石墨在一特定的温度区间内 X 方向的热膨胀系数；α_a，α_c 是单晶石墨在同一温度区间内分别平行和垂直于基面的热膨胀系数，这样只要知道了 α_a 和 α_c(它们随辐照剂量不同可能发生变化)以及 α_x，就可能从公式(5-20)中消除 A_x。如果在各向异性石墨两个明显不同的方向测得 e_x，那么就可能计算出晶粒应变速率 $X_c^{-1}\cdot \mathrm{d}X/\mathrm{d}\gamma$ 和 $X_a^{-1}\cdot$

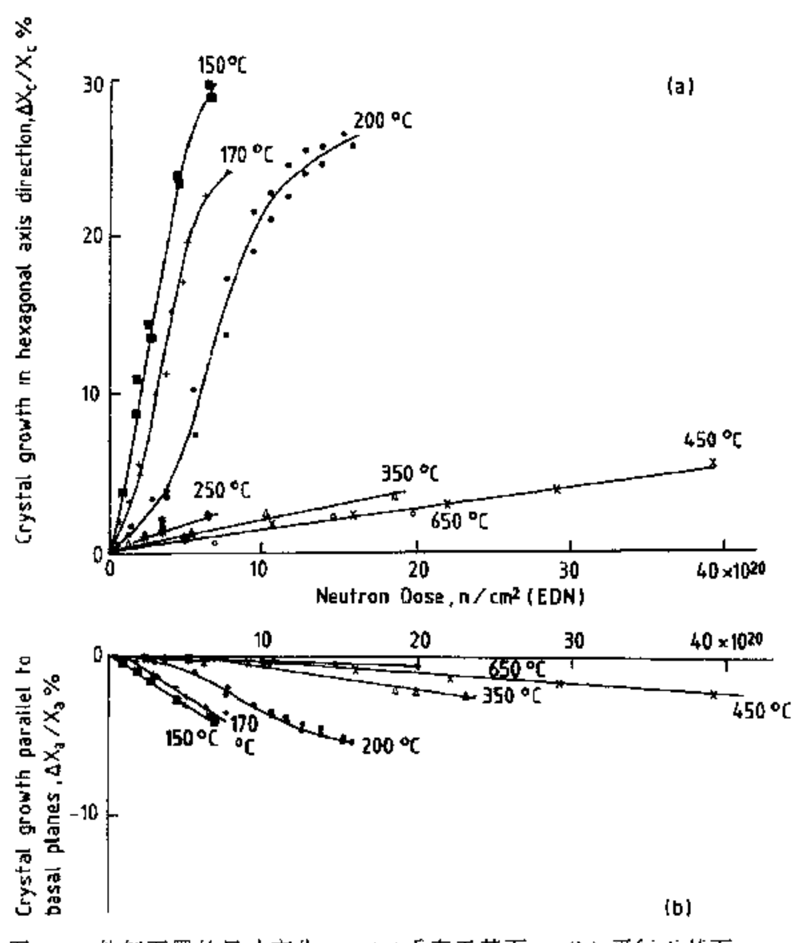


图 5-7 热解石墨的尺寸变化。 (a)垂直于基面; (b)平行于基面

$dX_a/d\gamma$，然后在整个剂量范围内对它们进行积分，就可以给出晶粒的应变 $\Delta X_c/X_c$ 和 $\Delta X_a/X_a$。计算结果与对单晶和高度择尤取向的多晶试样的实测结果进行比较，两者符合得很好(Kelly 等，1966)。但是，公式(5-20)在某一剂量情况下失效，这剂量的大小与辐照的温度有关。在大于某一临界剂量 $\gamma^*(T_i)(n\cdot cm^{-2})$(EDN)时，发生在多晶材料内大而不协调的晶体应变 $\Delta X_c/X_c$ 和 $\Delta X_a/X_a$，导致了产生新的孔洞空间，这种孔洞空间的影响表现为晶体体积的变化，这种变化是在公式(5-20)包括的因素之外，这样公式(5-20)要加上一项：

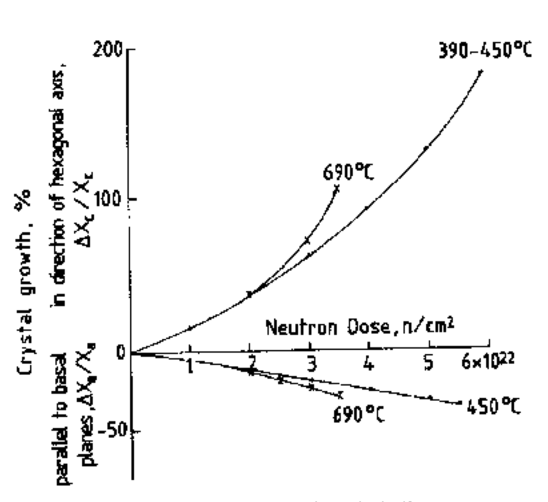


图 5-8 多晶石墨尺寸变化

$$\frac{de_x}{d\gamma} = A_x(\gamma)\left[\frac{1}{X_c}\frac{dX_c}{d\gamma} - \frac{1}{X_a}\frac{dX_a}{d\gamma}\right] + \frac{1}{X_a}\cdot\frac{dX_a}{d\gamma} + f_x(\gamma) \tag{5-22}$$

$f_x(\gamma)$与剂量成近似的线性关系，γ^*的行为具有一些使我们感兴趣的地方：标准的多晶堆用石墨，γ^*随辐照温度增加而增大，在 450°C 左右达到最大，然后随辐照温度增高而减小。

控制 γ' 和 f_r 的因素目前还不明了，但它们对于石墨的结构变化，如热加工或氧化是敏感的(Kelly 等，1976)。

· p. 383 ·

5.3.3.3　*石墨的热膨胀系数*

在低于 300℃温度下辐照，改变了单晶的热膨胀系数：垂直于基面的热膨胀系数从 $26\times10^{-6}K^{-1}$(20—120℃)降低到 $14\times10^{-6}K^{-1}$，而平行于基面的热膨胀系数，在相同的温度范围内，从 $-1.25^{-6}K^{-1}$增加到 $+1\times10^{-6}n\cdot K^{-1}$左右。图 5-9 表示了高度择尤取向的热解石墨的热膨胀系数与辐照剂量和温度的关系。多晶石墨的热膨胀系数，在辐照下表现出极其复杂的行为，这是由于结构因子 A_x(α_c 和 α_a 也一样)随剂量大小发生变化的缘故。

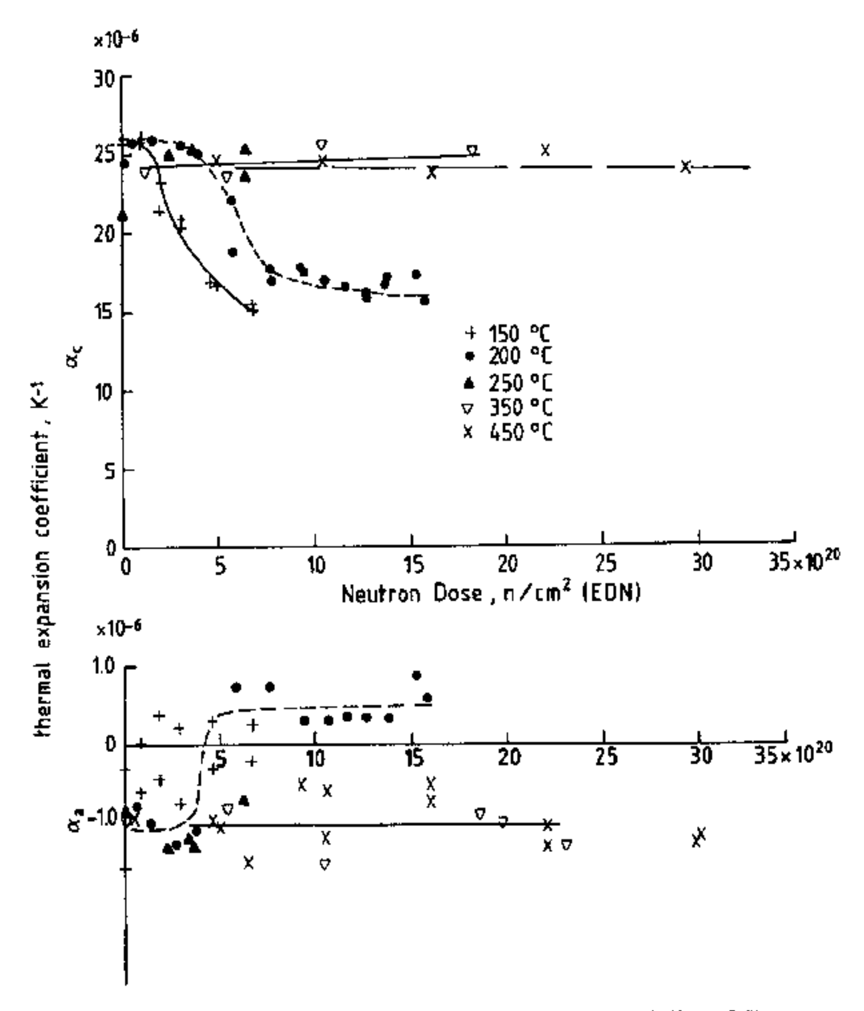


图 5-9　不同温度下高度择尤取向的热解石墨的基本热导系数

图 5-10 把不同辐照温度下挤压成型的各向异性石墨的两个基本热膨胀系数与各向同性高热膨胀石墨的一个基本热膨胀系数进行了比较。热膨胀系数的变化和石墨结构改变之间关系还不清楚，特别是各向同性石墨的热膨胀系数明显下降的原因更是没有认识。

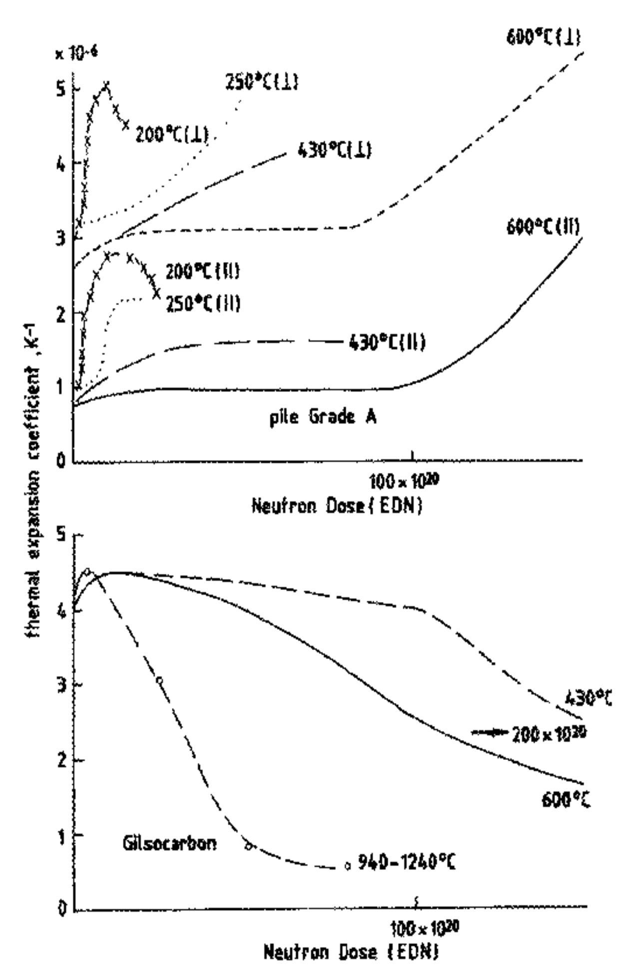


图 5-10　辐照下各向异性和各向同性石墨的热膨胀系数的变化

5.3.3.4　*石墨的热导*

石墨晶体的基本热导，即平行于基面的 K_a 和垂直于基面的 K_c，主要来自于声子的贡献(Kelly,1981)。辐照损伤引起的晶格缺陷使这两个基本热导都减小，但是除了择尤取向极高的多晶石墨外，由于 $K_a \gg K_c$，石墨的热导主要由晶粒的基面分量 K_a 决定。普通石墨在 X 方向测得的热导可以写成

$$K_x(T) = \beta_x K_a(\mathrm{T}) \tag{5-23}$$

所以，它的变化也是由基面方向的变化所决定，通常情况下，数据是用室温下测得的相对热阻变化来表示

$$f = \frac{K_x^{-1}(T) - K_{ox}^{-1}(T)}{K_{ox}^{-1}(T)} = \frac{K_{ox}(T)}{K_x(T)} - 1 \tag{5-24}$$

• p. 385 •

式中，$K_{ox}(T)$是未经辐照的值。在应用时，需要的是运行温度下的热导，而不是室温下的热导数据。在未辐照状态下，平行于基面的热阻主要是由于晶界散射和碰撞(Umklapp)过程。辐照引起的缺陷产生附加的热阻，如果缺陷类型相同，热阻的变化将类似于高热阻试

样的热阻变化，因此 f 与材料的晶粒大小有关。已经给出了一些方法，在已知室温 f 的条件下，可以计算某一温度下的热导（Simmons 1965；Tayloy 等，1969；Binkele，1972 和 1978）。增加辐照剂量到某一值，由于晶格缺陷引起的热导变化发生饱和，这一剂量值随着温度升高而降低，但是由于 β_x 因子减小，也可能使热导发生变化。β_x 因子的减小与不协调的晶体应变或氧化产生的孔洞有关。早先已经发现，室温下的 f 与石墨的储能有关，但是，在缺陷数量相同的情况下，f 值随晶体完整程度不同而变化，所以不同石墨之间关系式中的常数是不同的，而在同一种石墨内，不随测量方向的变化而变化，图 5-11 表示了某种石墨在不同辐照温度下的 f 值。

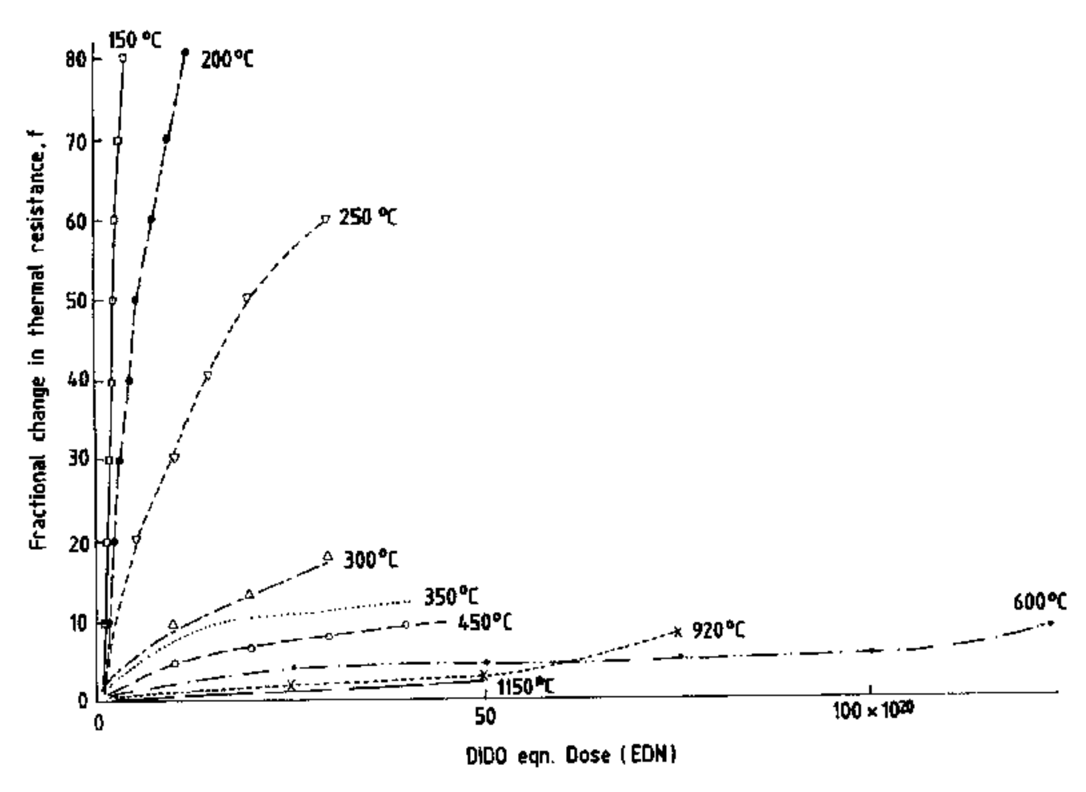


图 5-11　堆用 A 极石墨热阻的相对变化

5.3.3.5　石墨的力学性能

• p. 386 •

由于辐照损伤，石墨力学性能发生明显的变化。未经辐照的情况下，多晶石墨呈现脆性材料的特征，在发生相对低的应变时就断裂（拉伸时～0.5%，压缩时～2.0%），但是应力-应变曲线是非线性的，卸载时存在明显的能量迟滞损失和永久变形。重复应力循环，并不增加卸载后的永久变形，但是能量迟滞损失重复发生，图 5-12 表示了这些特征。由于辐照，应力-应变曲线线性化，永久变形减小，断裂时的应变量降低，但是杨氏模量和强度明显增加。

辐照温度低于 300℃左右时，杨氏模量和辐照剂量之间的关系是极其复杂的；随着辐照剂量的增大，杨氏模量首先明显增加，接着就下降，然后第二次再显著增大，接着又下降，最终变为零，这是石墨特有的性质。辐照温度高于 300℃时，杨氏模量开始升高后，接

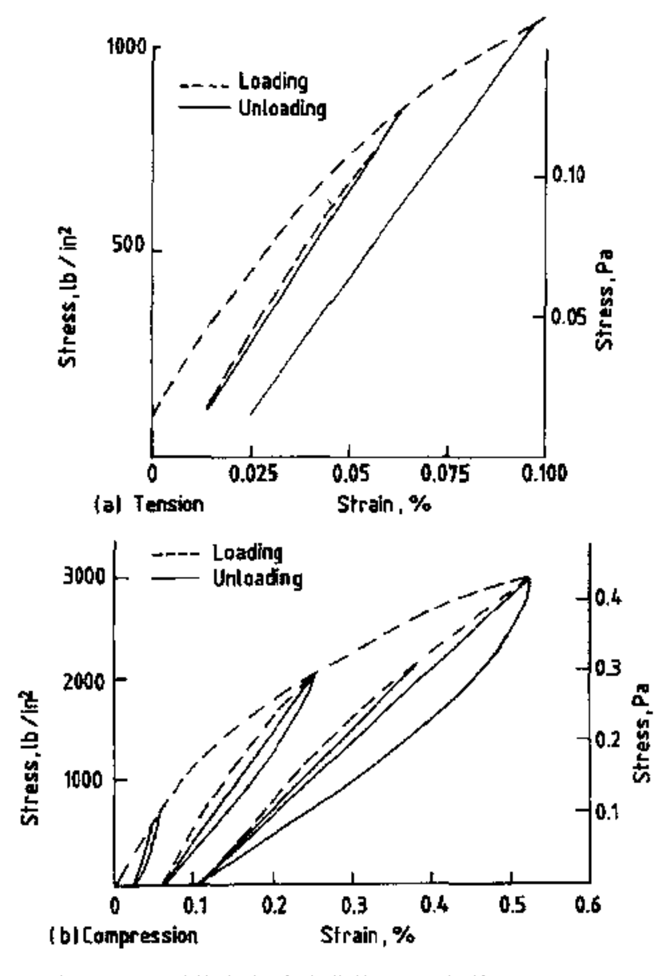


图 5-12　石墨的应力-应变曲线　(a) 拉伸；(b) 压缩

着在一剂量区间内保持不变，然后再明显增加后减小到零，除了最初增加的值随辐照温度而减小外，增高辐照温度将减小杨氏模量发生变化所需要的辐照剂量。解释这些复杂的变化是相对简单的，因为所有的理论都认为多晶体的弹性常数决定于组成该多晶体的组元晶体的弹性常数，因此，可以得到以下的关系式：

$$C_{ij} = \sum_{ijlm} \alpha_{ijlm} c_{lm} \tag{5-25}$$

式中，α_{ijlm}是结构因子，c_{lm}是组元晶体的 5 个弹性常数。类似的关系式对柔量 s_{ij}也成立。石墨晶体的弹性常数和柔量表明：最重要的是切变(Keley，1964)，这是受基面上存在的可滑移位错影响的结果(Amelinckx 和 Delavignette，1966；Kelly，1964)。

换而言之，除了高度择尤取向的试样外，下式都成立：

$$C_{ij} = \alpha_{ij44} c_{44} \tag{5-26}$$

当然，对石墨晶体而言，$c_{44}=s_{44}^{-1}$。

• p. 387 •

对石墨晶体弹性的研究(Blakslee 等，1970；Spence 和 Seldin，1970；Seldin 和 Negbeda，1970)表明：基面切变时弹性常数 $c_{44}=4.5\times10^9\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$，如果基面存在可滑移位错，它可以降低几个数量级。现在可以根据 c_{44}值和与微观、宏观弹性常数有关的结构因子的变化

解释辐照数据：在较低的温度下进行辐照，由于辐照产生的点缺陷钉扎基面上的可滑移位错(Kelly,1964)，晶体的 c_{44} 值首先增加，随后由于层面间距 $\Delta c/c$ 很大的增大，实际的晶格值减小。同样观察到与具有相同层间结合力有关的弹性常数 c_{33} 的降低(Summers 等，1966)。大的层间距变化也使晶体的热膨胀系数发生变化。

无论是在低温或者高温下辐照，石墨内的微孔都减少，低温辐照时，由于大的晶体体积变化超过了表观石墨体积的变化，而在高温下，尽管晶体体积不变，但石墨发生收缩(可以生产出不同于这种状况的石墨，但用作慢化剂的绝大多数石墨都具有这种性质)。孔洞体积的这一变化，由于减小了晶体的平均切变应力，即弹性模量增加，所以首先使整个石墨结构变得致密，(由于热氧化或者辐照分解氧化引起的新的孔洞可以产生相反的影响)。但是，大的晶体应变造成的新的孔洞使弹性模量减小，最终降到零，石墨碎裂。已经研究清楚：结构不发生明显变化的低辐照剂量情况下，可以根据公式(5-26)预期的那样，所有弹性常数或者柔量都以相同的系数发生变化。但是，在石墨的整个寿期内，作为注入量函数评估各向同性石墨的三个弹性常数或者表征柱型对称石墨的五个弹性常数的研究还是空白。

除了在辐照注入量极高时，弹性模量降低会伴随强度的损失外，快中子辐照使石墨强度明显增加。加工过程在石墨中产生尺寸不同的自然裂纹，其中最长的裂纹或者最大的裂纹因发生典型的扩展，使石墨发生脆性断裂，在这种情况下的拉伸强度可由下式给出：

$$\sigma_T \approx [E\gamma_f/(\pi c)]^{1/2} \tag{5-27}$$

式中，E 是杨氏模量，γ_f 是断裂功，c 是原有最大裂纹长度。在高辐照剂量下石墨应变引起它性质普遍变坏之前，裂纹尺寸是不变的，这种情况下，由于辐照引起的强度变化是

$$\sigma_T/\sigma_{T(0)} = [(E/E_0)(\gamma_f/\gamma_f^0)]^{1/2} \tag{5-28}$$

式中零下标是表明未经辐照的值。已经发现：在一特定的辐照温度下拉伸强度增加服从：

$$\sigma_T/\sigma_{T(0)} = (E/E_0)^m \tag{5-29}$$

$m \geq 1/2$。

• p. 388 •

但是很清楚，需要的是某种特定石墨的强度变化数据，在未辐照状态下，拉伸强度与压缩强度之比在 1/3—1/4 之间，石墨化不太好的材料该比值较小，完全脆性的石墨该比值是 1/8，在 150℃进行的辐照实验中，拉伸强度和压缩强度的比值随着辐照注入量的增加向着这个值减小(Taylar 等 1967)，但是还没有见到研究这个比值与辐照注入量关系的其它实验。

快中子辐照下石墨的一个特别重要的性能是它的抗蠕变的能力。蠕变被分成两个组成部份：一个是在恒定应力条件下弹性应变在 1 左右的瞬态可逆项；另一个是正比于应力(假定在温度和中子注量率都不变的条件下)的第二阶段蠕变。在许多研究中已经发现：第二阶段蠕变速率是反比于特定应力状态下未经辐照石墨的弹性柔量。

在英国进行的一系列实验表明：在 300—650℃的温度范围内，平行于应力 σ 的蠕变应变与快中子注入量的关系可以用下式表示：

$$\varepsilon_c = (\sigma/E_0)[1 - \exp(-4 \times 10^{-20}\gamma)] + 0.23 \times 10^{-20}(\sigma/E_0)\gamma \tag{5-30}$$

在该温度范围内石墨结构不发生明显变化。横向蠕变速率比根据体积不变的原则比预期的要小。在更高的温度下测得的数据表明：一直到 1300℃蠕变速率随温度缓慢增加，

公式(5-30)需要乘上一个因子 $\beta(T)$。

假定多晶体石墨的所有弹性和塑性形变是由晶体的基面切变控制，则根据这一假设的理论分析(Kelly，1964)指出：由于结构变化而引起的石墨弹性柔量的变化应该反映在蠕变速率中，在这一模型中，应变速率由下列各式给出：

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}e_{xx}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{11}\left(\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial\gamma}\right) + s_{12}\left(\frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial\gamma}\right) + s_{13}\left(\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)}\left[s_{11}^{0}\sigma_{xx} + s_{12}^{0}\sigma_{yy} + s_{13}^{0}\sigma_{zz}\right] \\
\frac{\mathrm{d}e_{yy}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{12}\left(\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial\gamma}\right) + s_{11}\left(\frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial\gamma}\right) + s_{13}\left(\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)}\left[s_{12}^{0}\sigma_{xx} + s_{11}^{0}\sigma_{yy} + s_{13}^{0}\sigma_{zz}\right] \\
\frac{\mathrm{d}e_{zz}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{13}\left[\left(\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial\gamma}\right) + \left(\frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial\gamma}\right)\right] + s_{13}\left(\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)}\left[s_{13}^{0}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + s_{33}^{0}\sigma_{zz}\right] \\
\frac{\mathrm{d}e_{yz}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{44}\left(\frac{\partial\sigma_{yz}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)} \cdot s_{44}^{0}\sigma_{yz} \qquad (5\text{-}31) \\
\frac{\mathrm{d}e_{xz}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{44}\left(\frac{\partial\sigma_{xz}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)} \cdot s_{44}^{0}\sigma_{xz} \\
\frac{\mathrm{d}e_{xy}}{\mathrm{d}\gamma} &= s_{66}\left(\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial\gamma}\right) + \frac{\alpha\beta}{S(\gamma)} \cdot s_{66}^{0}\sigma_{yz}
\end{aligned}
$$

式中，零上标表示辐照剂量为零时的值，并忽略了瞬态蠕变应变。$a=0.23\times10^{-20}\mathrm{cm}^2$ 是蠕变常数，β 是温度因子，σ_{ij}是应力，$S(\gamma)$是根据控制试样柔量变化确定的结构常数。

方程(5-31)包含了二条假设，首先多晶石墨的所有柔量的结构因子认为是相同的，其次是蠕变的横向应变比与泊松比相同。

· p. 389 ·

作为辐照注入量的函数，杨氏模量的变化行为已经被报道过，在小注入量辐照时，由于位错钉扎，它很快上升，然后继续发生的变化(除了温度小于 300℃时晶体柔量发生了变化)是结构变化，但是还没有对于任何类型的石墨，在任何温度下作为辐照注入量函数的柔量的一组完整的数据。可是，可以预测，随着结构致密化，蠕变将减小，然后由于结构减弱，蠕变又会增加。辐照氧化对蠕变速率的影响(杨氏模量下降，从而也使相关的柔量减小)已经得到验证(Kelly 和 Brocklehurst，1977)，像预期的那样蠕变增加。但是最近在 Pettenr 的 HFR 中 HTR 反射层石墨和美国 Oak Ridge 国家实验室的 HTR 堆芯石墨所获得的高辐照注入量条件下的数据使人们认为：在中高辐照注入量下，用这种方法计算得到的蠕变速率偏高。第二阶段蠕变的横向蠕变应变比值也存在明显的差异，英国的数据表明蠕变应变比值等于或稍大于弹性泊松比，而美国的数据似乎指出了第二阶段蠕变在恒体积下发生，这两组数据是明显不一致的。如果最近得到的这些结果是正确的，那么除了在极低的辐照注入量情况下，偏低的估计了石墨块中的内部应力。美国研究人员提出，结构对第二阶段蠕变的影响可用初始蠕变速率乘上一个因子$[1-b(\Delta v/v)/(\Delta v/v)_{m}]$来估算(Kennedy 等，1988)，其中$(\Delta v/v)$是在注入量为 $\gamma(\mathrm{n\cdot cm^{-2}})$(EDN)时的体积变化；$(\Delta v/v)_{m}$ 是石墨的最大体积变化；b 是常数，对于处于 300℃，500℃，900℃的两种不同石墨 H451 和 ATR-2E，该常数等于 0.75。这一结果很好地预测了蠕变速率的变化，尽管 $\Delta v/v$ 和$(\Delta v/v)_{m}$ 是从没有应力的试样上测得，这时只有在蠕变不产生明显的体积变化，预测结果才与实测结果一致。

蠕变应变对石墨的热膨胀系数有明显的影响，拉蠕变降低热膨胀系数，压蠕变增加热

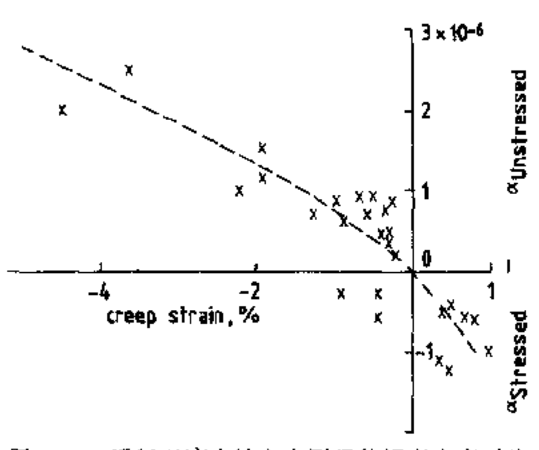


图 5-13　平行于应力轴方向测得的蠕变应变对热膨胀系数的影响(GILSO 碳石墨)

膨胀系数(Kelly 和 Brocklehurst,1977)。一些实验表明,随着石墨取向的变化,弹性模量发生相应的变化。图 5-13 表示了起始热膨胀系数为 $5\times10^{-6}K^{-1}$(20—120℃)的各向同性石墨平行于应力轴方向的热膨胀系数的变化规律。到目前为止,还未见到有关垂直于应力轴方向热膨胀系数变化规律的报道。在温度高于 300℃进行的辐照试验,石墨晶体的热膨胀系数 α_c 和 α_a 不发生变化,蠕变应变的影响仅仅可以被解释为晶体的重新取向或者孔洞结构的变化,在晶体重新取向的情况下,可以推测拉伸应变使横向膨胀系数增加,但在孔洞结构变化的情况下,拉应变减小热膨胀系数权,最近已取得了这方面的数据。

· p.390 ·

公式(5-20)表明:石墨热膨胀系数的变化意味着它的尺寸变化速率的变化,这样把辐照蠕变应变定义为尺寸变化速率的差不再是严格正确了。事实上,由于蠕变引起了热膨胀系数的变化,应力方向的蠕变总是等于或大于尺寸变化的差,这对于单轴应力系统中的石墨不是一个问题,因为特定条件下,辐照产生一定的尺寸变化所必须的应力是已知的,而且反过来计算将给出正确的应力。如果像堆芯石墨块中的一个单元那样处在多轴热膨胀应力系统中,那么它在各个方向的尺寸变化成为各个方向上的蠕变的函数,可以写出蠕变应变到 1%左右的基本热膨胀系数的表达式:

$$\begin{aligned}\alpha_x(\gamma) &= \alpha_{0x}(\gamma) + (\partial\alpha_x/\partial e_{xx})\cdot e_{xx} + (\partial\alpha_x/\partial e_{yy})\cdot e_{yy} + (\partial\alpha_x/\partial e_{zz})\cdot e_{zz}\\ \alpha_y(\gamma) &= \alpha_{0y}(\gamma) + (\partial\alpha_y/\partial e_{xx})\cdot e_{xx} + (\partial\alpha_y/\partial e_{yy})\cdot e_{yy} + (\partial\alpha_y/\partial e_{zz})\cdot e_{zz}\\ \alpha(\gamma) &= \alpha_{0z}(\gamma) + (\partial\alpha_z/\partial e_{xx})\cdot e_{xx} + (\partial\alpha_z/\partial e_{yy})\cdot e_{yy} + (\partial\alpha_z/\partial e_{zz})\cdot e_{zz}\end{aligned}\qquad(5\text{-}32)$$

$\alpha_{0x},\alpha_{0y},\alpha_{0z}$是不存在蠕变应变 e_{xx},e_{yy},e_{ij}(通用标记)时的热膨胀系数。很清楚,在这方面需要进行进一步的研究,因为 1%左右的蠕变应变可以明显改变多晶石墨的性能,例如:无应力控制不再是石墨行为的度量。

5.3.4　石墨的辐照分解氧化

惰性气体(一般是氦气)作为冷却剂的各类反应堆中,上节描述的辐照损伤是引起石墨性能变化的唯一原因,但是在用二氧化碳冷却的反应堆中(英国,日本,意大利和法国都有这种堆)、辐照分解氧化同样会改变石墨的性能。氧化发生在对气体是通路的开口孔内,堆内的辐照给了气体的能量使气体激活,作为一种较好的近似,在单位时间内,单位体积的气体内发生激活的气体数可由下式给出:

$$\frac{dN_{0x}}{dt} = \frac{G_0}{100}\cdot E\cdot\rho_g \qquad (5\text{-}33)$$

式中,E 是气体中能量沉积速率,单位是 $eV\cdot g^{-1}\cdot s^{-1}$;$\rho_g$ 是气体密度($g\cdot cm^{-3}$);G_0 是气体每吸收 100eV 能量所产生的氧化产物数,近似值为 3。与热激活产生同样的结果相比,

发生下列反应的温度要低得多：

$$CO_2 + \text{辐射能} \rightarrow CO_2^*\text{（激活态）}$$
$$CO_2 + C\text{（石墨）} \rightarrow 2CO$$

· p. 391 ·

能量沉积速率，例如在先进型气冷堆堆芯中，大约是 0.25W/g(CO_2)，这可以产生足够的氧化产物，在几年中使石墨完全消失。在英国和其它一些国家，用调节冷却剂中一氧化碳的含量的办法来控制这个反应，同样对于先进型气冷堆，在冷却剂中加入小于 0.1% 甲烷(CH_4)和氢(小于 3%的一氧化碳含量)。气相中发生的反应和石墨被保护的机理已经得到很好的解释(Best 等，1985；Kelly，1985)。实验发现，开口孔中具有均匀气体成分的石墨体的重量损失：

$$x = (\mathrm{d}x/\mathrm{d}d)_0 d'[\exp(d/d') - 1] \qquad d \leqslant 1.1d'$$
$$x = (\mathrm{d}x/\mathrm{d}d)_0[3d - 1.30d'] \qquad d \geqslant 1.1d' \tag{5-34}$$

式中，d 是气体接受的辐照注入量，单位为 Wh·g；$(\mathrm{d}x/\mathrm{d}d)_0$ 是重量损失的起始速率；d' 是常数，等于 $18.58\times10^{4}(41/P)(T/673)$Wh·g；$P$ 是气体压力，先进型气冷堆慢化剂石墨的$(\mathrm{d}x/\mathrm{d}d)_0$ 值表示在图 5-14 中。

石墨的氧化使它的大多数工程上最重要的性能发生了变化，如杨氏模量，热导，强度，扩散率和渗透性，但是并不影响热膨胀系数或者泊松比。

必须找出某些适当的规律把由于氧化引起的性能变化与辐照损伤引起的性能的变化联系起来。已经检测了辐照氧化的石墨试样的性能变化，该试样是在严格控制冷却剂气体成分的条件下进行辐照，然后进行退火，以便消除不可避免的伴随能量沉积的中子辐照的影响(原则上，实验可以在纯 γ 辐照装置内进行，但是与不可避免要产生中子辐照损伤的反应堆堆芯相比，在气体中的能量沉积速度太低)，退火温度必须大于 2000℃，以消除晶格缺陷的影响，但是在每一辐照温度的临界辐照注入量时(对于不同的辐照温度，临界辐照注入量是不同的)，就不可能消除晶体的形状变化，这可能引起解释上的复杂性，特别是解释力学性能的变化。

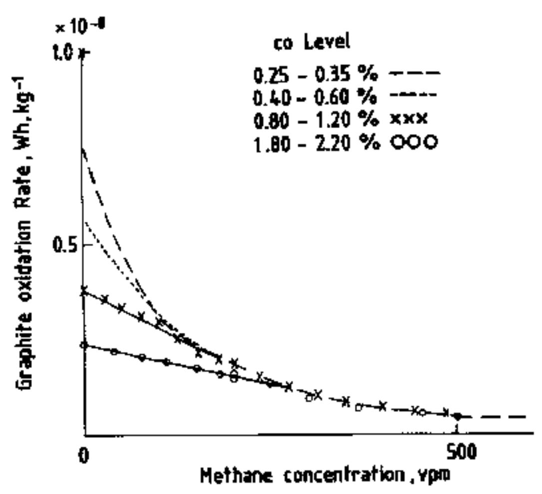


图 5-14 从黑沥青焦制得的 AGR 慢化剂石墨的起始辐射分解氧化速率 vpm＝百万分之体积份额

英国原子能委员会对多种类型的石墨进行了研究，发现作为一次近似，可以用某些公式来描述性能的变化：

$$\begin{aligned} &\text{杨氏模量} \quad E = E_0\exp(-3.6x) \\ &\text{热导} \quad K = K_0\exp(-2.7x) \\ &\text{强度} \quad \sigma = \sigma_0\exp(-4x) \\ &\text{扩散系数} \quad \lambda = \lambda_0 + (1/2 - \lambda_0)x^2 \end{aligned} \tag{5-35}$$

式中，下标零表示起始值；x 是公式(5-34)表示的重量损失。

除非在气相中不存在抗氧化剂(抑制剂)，通过石墨气体迁移的粘滞流动系数和滑流

系数不是重量损失的简单函数(Kelly 等,1975),已经给出了扩散系数 λ,滑流系数 K 和粘滞流动系数 B 变化的理论解释(Johnson,1981),扩散系数仅仅与重量损失有关是由于它主要受流过石墨内微孔的气流支配,而在这些微孔内,抗氧化剂对氧化几乎不起作用。

· p. 392 ·

用乘法规则表示辐照氧化和中子辐照损伤对性能的综合影响,杨氏模量的变化由下式给出

$$E = E_0(E/E_0)_{ox}(E/E_0)_i \tag{5-36}$$

式中,$(E/E_0)_{ox}$由公式(5-35)给出;$(E/E_0)_i$ 仅仅受辐照损伤的影响。类似的法则也适用于热导和强度,对于杨氏模量和热导已得到实验验证(Birch 等,1990)。像预期的那样,辐照分解氧化对尺寸变化影响更为复杂,这是因为氧化对热膨胀系数没有影响,因而在收缩反转开始之前对尺寸变化也没有影响,收缩反转之后这种关系不再成立。用预先进行过辐照分解氧化的各向同性石墨试样进行的辐照实验表明:相对于辐照注入量而言,收缩反转推迟了,尽管一旦收缩开始,又保持相同的注入量关系(Kelly 等,1976)。但是当氧化和辐照损伤同时发生时,要预测尺寸变化的影响是极其困难的,最近进行的两项实验企图解释这些现象,第一个实验是利用^{11}B 进行置换掺杂,使得在给定的离位速率所产生的辐照损伤提高 3 倍,这样可以与先进型石墨慢化气冷堆堆芯中的能量沉积速度与原子离位速率的比值相比较,而第二个实验用了放在两个装置中的试样,一组试样是处在氧化性气氛,另一组试样处于惰性气氛下,目的是希望给出正确的比值。这些实验(Brich 等,1990)结果证实了乘法规则可以用来预测辐照损伤和辐照分解氧化对杨氏模量和热导的综合影响,而氧化并不影响热膨胀系数的变化,因而尺寸变化在热膨胀系数控制的整个注入量范围内也不受影响。遗憾的是另一组试样到达收缩反转所需的剂量之前,由于某种原因不得不中断,掺杂硼的试样,在氧化性气氛和惰性气氛下具有相同的体积膨胀,但是在这种条件下,被氧化的试样的热膨胀系数比没有氧化的试样高,这样,也就意味着尺寸变化的份额减小,这与在预氧化试样的实验中发现的情况相同。

在一些情况下,慢化剂石墨的热氧化是重要的,早期空气冷却的反应堆中,石墨的正常运行温度小于 200℃,在该温度下极纯的石墨的起始反应速度很慢,由放热反应:

$$\mathrm{C(石墨)} + O_2 \longleftrightarrow 2CO$$

产生的热量很容易被流动的冷却剂带走,但是由于辐照损伤,使石墨的活性增加,冷却剂中催化物质沉积在石墨上,也增加石墨的活性。1957 年,英国 Windscale 的一座生产堆在运行过程中,石墨释放出 Wigner 能,使石墨温度升高到 400℃,而引起燃烧。对这次事故原因的调查表明:原因之一是与氧化反应引起的石墨不稳定加热有关。在整个石墨孔隙中发生均匀氧化的温度下,石墨的加热速度可以表示为

$$H = H_0\exp(-E/kT_g)\ (\mathrm{W\cdot cm^{-3}}) \tag{5-37}$$

式中,E 是激活能,k 是玻尔兹曼常量,T_g 是石墨温度。

· p. 393 ·

如果燃料通道单位长度的传热面积是 A,相应的石墨体积是 V,则冷却剂带走的热量是

$$VH = A(T_g - T_c)h \tag{5-38}$$

式中,T_c 是冷却剂(空气)温度,h 是传热系数,一般情况下,方程(5-37)和(5-38)有两个公

共解:在低温情况下,T_g 的增加使热传输大于热产出,但是在温度较高时,情况就相反,T_g 的增加使石墨的加热速度明显大于冷却速度,成为一种不稳定的加热状态。

用类似的方法,必须考虑空气意外侵入惰性气体冷却的,用石墨慢化的反应堆中时所产生的影响。石墨的化学活性包括在它孔隙中形成的极其活泼的碳素体沉积物的贡献和冷却剂沉积下来的催化物质,而且这种化学活性由于辐照损伤而增大,在固定的慢化剂反应堆中,利用专门设计的装置从堆内取样分析,从而对它进行监督(Wickham,1989)。低温下石墨的氧化受不同深度处活性变化的支配,但当温度和活性增加时,反应越来越限止在表面层。高温气冷堆氦冷却剂中少量水份与石墨的反应可以用类似的方法进行考虑。氧化剂进入石墨部件内部的多少是受扩散系数 λ 的限止,而 λ 本身又与重量损失有关。对由于均匀热氧化石墨发生的性能变化的仔细研究(Rounthwaite 等,1967;Board 和 Squires,1967)表明:在相同的重量损失条件下,杨氏模量和强度的减小的量大于辐照分解氧化引起的减小的量,而且与氧化气氛的种类有关。

可以定性地解释这种差别:由于辐照分解氧化侵蚀孔隙壁,使原来的孔隙扩大,而在热氧化的情况下,催化剂颗粒在开口孔表面侵蚀出许多微孔,从而很快地打开了闭口孔。

在很高的活性或温度情况下,氧化剂沿着石墨表面的界面层扩散,因此限制了石墨内部的氧化。

辐照条件下石墨极其复杂的性能变化(评价这些行为需要一个庞大的实验计划),加上氧化的影响提出了以下两点:

(a)要有一些方法监视实际发生在反应堆堆芯内的辐照效应,并与数据库和大多数反应堆设计预测寿期进行定期的比较。这是件需要高额经费的事,

(b)需要有权威的管理条例,如果石墨制造工艺发生变化,或者同一基本原料,但两次制作间隔时间较长,则石墨的性能必须通过实验进行重新评定。

最近,美国、法国、日本和英国取得了一致意见,相互之间共同分享有关数据,这可能缓和了对(b)迫切需求。

• p. 394 •

石墨在聚变堆计划中变得重要起来,因为 TOKAMAK 堆的设计中,石墨作为衬里材料提供第一壁防护,只要对辐照损伤过程中,高能电子的作用占较大的比例这一点进行适当修正,就可以利用为裂变堆建立起来的数据库(Birch and Brocklehurst,1987)。但是,最大的困难在于碳衬里被等离子体烧损和腐蚀以及从等离子体中碳的重新沉积,目前,对这些问题进行着广泛的研究。

5.3.5 锆的氢化物

由于许多金属氢化物中氢原子密度远远超过液态氢的密度,所以金属氢化物是一种潜在的有效慢化剂,它们特别适用于要求减小堆芯重量和体积的热堆。例如,氢化锆已经用于液态金属冷却的 SNAP 堆(Sysfems for Nuclear Auxiliary Power),在法国发展的相当大的 KNK 堆也用了氢化锆作为慢化剂,钠作为冷却剂。

将来,这种反应堆可能作为遥远地区的动力站(南北极地区或者行星上),可移动电站或空间宇航系统。

制备金属氢化物的方法,一般是通过氢和金属在高温下直接反应,随后在氢气氛下冷

却，对锆来说，合适的氢化温度是800℃。通常氢气压力为1个大气压，但有时也用更高的压力。制成适合于慢化层结构所必需的形状的加工方法有两种：成型金属的直接氢化，或者用氢化物粉末压制成一个所需形状的整体，这两种方法都有它们的不足之处。

氢化锆的密度比金属锆小14%，而且即使在氢化温度下，它的延性也很低，这样就产生一个困难，氢化试件的厚度大于0.5cm左右时就可能碎裂。用很慢的氢化速度进行氢化，使氢在金属内的梯度很小，这样就可能制备出较大的慢化剂单元体，用这种方法可以氢化约2.5cm厚的金属(Vetrano，1970)。利用细晶和晶粒随机取向的金属可以改善这一工艺。加入0.3%—0.5%的碳化锆能够达到这要求，在氢化过程中碳化锆可以阻止晶粒长大(Van Houten和Baxter，1962)。另外一种工艺是直接氢化锆粉，然后用粉末冶金技术制成所需要的单元体，由这种方法制得的部件的物理和力学性能比直接氢化金属件的要差，主要原因是在于极短的时间内所需达到的烧结温度使氢化物发生分解，在这些情况下，块状氢化物的密度要大于理论密度的80%是很困难的。

表5-3和5-4给出了氢化锆的性质。氢化物单位体积(cm^3)内的氢原子数可以根据下式算出：

表 5-3　氢化锆的性质

性能	值	注
结构	f.c.t.[a]	
密度(30℃)	$5.610g\cdot cm^{-3}$	ZrH_2
单位体积氢原子数比热 N_H	$7\times10^{22}at\cdot cm^{-3}$	
(298K)		
$ZrH_{1.56}$	$40.7J\cdot mol^{-1}K^{-1}$	
$ZrH_{1.25}$	$30.5J\cdot mol^{-1}K^{-1}$	
热膨胀系数		
$ZrH_{1.51}$(20—850℃)	$14.2\times10^{-6}K^{-1}$	
$ZrH_{1.85}$(20—550℃)	$9.15\times10^{-6}K^{-1}$	
热导率	$20W\cdot m^{-1}K^{-1}$	对温度和氢含量敏感

[a]面心四方

表 5-4　氢化锆的力学性能

组成	N_H	温度(K)	杨氏模量(MPa)	拉伸强度(MPa)	伸长(%)	面积收缩(%)
$ZrH_{0.72}$	2.7×10^{22}	300	0.85×10^5	157	0	0
		700	0.77	155	1.5	1
		1000	0.40	19.3	49	93
		1200	0.30	11	72	100
$ZrH_{1.61}$	4.0×10^{22}	300	0.81×10^5	91	0	0
		700	0.61	131	1	1
		1000	0.44	19.3	53	100
		1200	0.17	22.7	22	61

$$N_H = \frac{(H/M)\rho 60.23}{M_W} \tag{5-39}$$

式中，(H/M)是氢与金属的原子数比；ρ 是氢化物的密度(g/cm^3)；M_W 是氢化物的分子量。N_H 随温度变化而变化，对于每一种氢化物，都存在一特征温度，在该温度时氢急剧损失，显然，实际使用时必须避开这个温度，图 5-15 是氢化锆的相图(Moove 和 Young，1968)。

• p. 395 •

利用取自 KNK 堆慢化剂内外层的试样，研究了氢化锆的辐照行为(Dunner 等，1978)，在美国 Vallecitos 的 GETR 堆，荷兰 Petter 的 HFR 和比利时 Mol 的 BR2 堆内都进行了氢化锆的辐照试验。

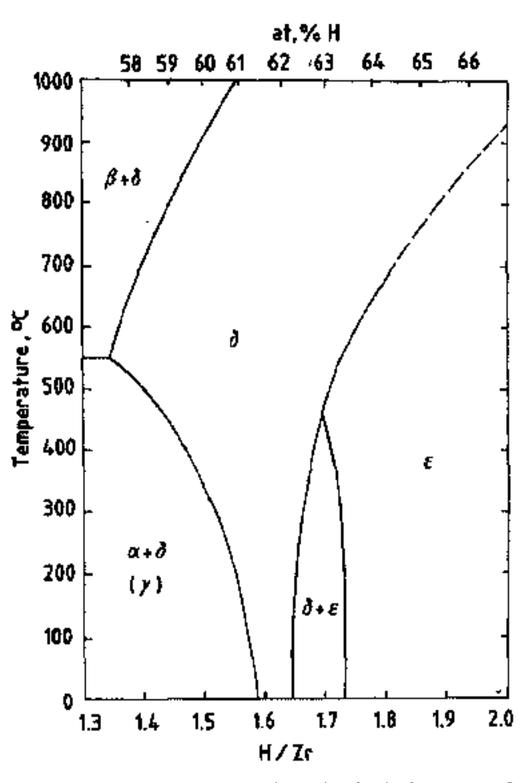


图 5-15 Zr—H 系相图的一部分，根据 Move 和 Young(1968)

在 KNK 研究的实验中，使用了第一个堆芯中的所谓材料试验元件和附着在一根燃料元件上的慢化剂试样，材料试验元件内的 ZrH_2 试样包含 61.54at%H($x=1.6$)或 63at%H($x=1.7$)，燃料元件慢化剂起始 x 也等于 1.7，从试验元件取出的试样其尺寸没有变化，机械完整性没有降低。直接在钠冷却剂中暴露 2.5 年，在实验条件(420—480℃)下相容性是很好的，仅仅在厚度为 100um 左右的表面层内，晶界上存在某些微裂纹。相分析表明：在 480℃时已失掉某些氢，降到 $x=1.63$，而 420℃时不存在失氢的任何证据，在 370℃时同样没有失氢的迹象。

• p. 396 •

没有预先测量燃料元件上慢化剂的尺寸，但是同样保持了机械完整性，与钠的相容性也是好的(暴露 3.5 年)，金相检查表明：在 520℃时，x 从 1.7 降到 1.6，但是在 360℃和 450℃时 x 没有变化。

Paety 和 Lucke(1972)进行了四次辐照实验，所使用的试验材料是纯 δ 氢化锆，纯 ε 氢化锆及这两种氢化锆的均匀混合物。实验 1，2 和 4 使用薄壁不锈钢盒(钛稳定的奥氏体不锈钢，Nr，1.4541)，试样与不锈钢盒之间充钠。实验 3 使用了无缝铝盒。实验 2 和 6 中温度最高的试样预先包覆一层氧化层，这种氧化层可以防止氢的损失。

第一个实验在 GETR 堆内进行，试样温度在 230—520℃之间，所有试样含有 63.1at%的氢，在 1.08×10^7s 时间内，快中子注入量($E_n>1MeV$)在 $0.48\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$ 和 $1.15\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$之间变化。第二个实验的试样分别含有 63.1at%，62.0at%和 61at%的氢，试样表面预先在 520℃和 570℃生成氧化膜，在 10^7s 时间内，中子注入量($E_n>1MeV$)是 $1.3\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$。实验Ⅲ中(在 Petten 的 HFR 内进行)，装有氢含量为 63.1at%的试样的铝盒，在 1.49×10^7s 时间内辐照到 $0.76\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$($E_n>1MeV$)，辐

照温度估计在 100℃到 350℃之间，第四个实验用的试样除了一个预生氧化膜含有 63.5at%氢的以外，其余的含有 62.4%的氢，预生氧化膜的试样辐照温度为 580℃，其它的分成两组，辐照温度分别为 420℃和 500℃，在 1.93×10^6s 和 6.45×10^6s 时间内，中子辐照(E_n>1MeV)注入量分别为 $0.56\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$和 $0.66\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$。

• p. 397 •

试样含氢量的分析表明：在实验 1 中，氢含量在冷端增加，在热端减小，在一个平行的控制实验中也观察到这一现象。在辐照温度为 450℃的试样中，有些试样被氢化到 63.4at%的含氢量。低温辐照的试样，含氢量未发生变化。试样尺寸检查表明：只有当辐照发生在 ε 相和双相区时，才可能发生体积增加。δ 氢化锆经辐照后不发生尺寸变化。估算了辐照过程中生成的 ε 相的量。在给定的中子辐照剂量下，体积增加与 ε 相的量成线性关系，纯 ε 相时，体积增加的最大值是 0.47%。比较辐照前后氢化锆的密度表明：δ 相和 ε 相氢化锆相差 0.46%，这样就无法用 ε 相转变成 δ 相来解释体积的增加，仔细控制条件证明了这些影响不是由于温度造成的。尽管早先对 $ZrH_{1.65}$和 $ZrH_{1.67}$铀合金的研究证实了 δ 相不存在辐照效应，但是没有见到关于 ε 相辐照行为数据的具体报道。

很可能有关于锆和其它金属氢化物的有价值的数据，如氢化钇，它同样是一种有前途的可用作为慢化剂的材料，对于它可能用于空间和军事上，所以是保密的。

5.3.6 铍

铍是一种有发展前途和优良的慢化剂材料，早先已被考虑可能作为一种燃料包壳。它具有低的中子吸收截面和高的中子散射截面。由于它具有中子增值反应(γ,n)和(n,2n)，因此有利于反应堆的经济性。中子辐照下的基本反应有 $^9Be(n,\alpha)^6He$，$^9Be(n,\gamma)^{10}Be$ 和 $^9Be(n,2n)^8Be$。正常的同位素成份是 100%的 ^9Be。铍的塑性低，抗腐蚀能力差以及价格高，限止了它在实际中的应用，它的毒性同样也是一个限止它使用的因素。

表 5-5 总结了铍的重要性能，在自然界中铍存在于绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$和金绿宝石 $BeAl_2O_4$ 中。

铍具有各向异性的六方晶体结构，所以在平行和垂直于六方轴测得的晶体性能是不一致的，平行于六方轴方向的热膨胀系数低于垂直于六方轴方向的。除非晶体的取向混乱，这种铍晶体的各向异性导致铍块也有各向异性。显而易见，挤压制备的材料是各向异性的，而热压可以制得各向同性的铍(Beaver 和 Lillie，1960)。

表 5-5 铍的物理性能

性能	值
晶体结构	六方密排
晶格常数	$a_0=2.286\times10^{-8}$cm
	$c_0=3.3581\times10^{-8}$cm
密度	$1.847g\cdot cm^{-3}$
熔点	1283K
比热	
273K	$1.67J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$
473K	2.30
673K	2.61
873K	2.71
1073K	3.01
热膨胀系数	
373K	$40\times10^{-6}K^{-1}$
473K	47
673K	53
873K	57.5
1073K	63
热导	
293K	$146W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$
473K	134
673K	115
873K	104
杨氏模量	303GPa

• p. 398 •

铍的拉伸强度从室温时的 300MN/m^2，以几乎不变的速度降到～900℃时的极低值。如表 5-6 所示，强度的各向异性可以达到 2：1 左右。但是延伸率从室温时很低的值＜0.5%随着温度升高而增大，在 400—500℃时达到 30%，然后在 900℃时又降到 5%左右。当应变速度在 0.01min^{-1} 和 10min^{-1}之间时，拉伸强度随应变速度增加而增大，但是对延伸率影响很小。在 600℃以下，铍晶粒的大小的变化与强度间表现出相反的关系，但在高温时，影响大大减小。

表 5-6 铍在室温时的力学性能

	方向	强度 (MPa)	延伸率 (%)
铸态	∥	467	0.36
	⊥	277	0.30
挤压	∥	571	1.82
	⊥	237	0.18
挤压和退火	∥	665	0.55
(800℃)	⊥	415	0.30

∥：表示平行于挤压轴；⊥：表示垂直于挤压轴。

铍的力学性能与它的晶粒大小有关，低于 600℃时，细晶使强度增加，但是当温度高于 600℃时，细晶不再使强度增加。在 300℃和 600℃之间，细晶改善铍的塑性（Beaver 和 Lillie，1960）。

用生产铍的加工方法来调整它的主要变量有取向，晶粒大小和纯度，特别重要的杂质是 BeO，它可以在粉末磨碎过程中生成，BeO 含量的差异使高温力学性能数据高度分散，BeO 的比例越大，极限拉伸强度和延伸就越高。

含有 1.2%和 3%BeO 的真空热压铍的应力断裂值，随 BeO 含量的增加而增大。温度从 400℃上升到 900℃，100h 的应力断裂值很快下降约两个数量级（O'Rourke 等，参见 Beaver 和 Lillie，1960）。

早在 60 年代，已经研究了铍的中子辐照行为，当时想把铍既作为慢化剂，又作为燃料包壳，但很快认识到（Barnes，1961），由于$^9Be(n,2n)2^4He$，$^9Be(n,\alpha)^6Li$ 和$^6Li(n,\alpha)^3He$ 这些反应，铍转变为 He，这种转变与通常的损伤过程相比，至少是同等重要的。

• p. 399 •

Ells 和 Perryman（1959）及 Rich 等（1959）首先研究了中子辐照铍产生气体的问题。他们实验用的铍试样都在美国材料试验堆中进行辐照，辐照温度低于 100℃，辐照注入量达 $10^{22}n \cdot cm^{-2}$左右（E_n＞1 MeV），对每一种条件辐照后的试样都进行了测试，原始材料的密度为 1.84$g \cdot cm^{-3}$到 1.85$g \cdot cm^{-3}$之间，含有 1wt%左右的 BeO。试样切割过程发现试样呈现明显的脆性。Ells 和 Perrymen 把试样在不同温度下进行退火，保温时间为一小时，退火温度逐渐增加，并测量密度的变化，收集释放出的气体。在 700℃以前，密度缓慢的降低，然后当温度从 700℃上升到 1000℃时，密度下降速度加快，在更高的温度下，密度降低了 20%。从试样接受剂量低的部位到高的部位，每 cm^3 金属中气体含量从 5.2cm^3 增加到 24cm^3，而理论最大值是 23.2cm^3。在 700℃退火几小时后，在金相磨片上可以观察到晶界上有一些大孔洞。在一给定的退火温度下，肿胀缓慢地延续几百个小时。假定在孔洞中的气体压力超过了产生肿胀的屈服应力是肿胀的简单模型，那么用这种模型就可以解释密度的减小。Rich 等人获得了类似的结果，他们同样发现：辐照后 450 左右的显微硬度，在 600—900℃之间退火后，很快降到 50 左右，退火温度高于 300℃左右时，弯曲强度随温度升高而线性下降，到 700℃左右时，降到一个低值。

Rich 和 Walters(1961)研究了辐照铍的力学性能,辐照温度是 350℃和 600℃,所用试样是经过热压,然后在 1050℃挤压成板型,从纵向和横向切取拉伸试样,放在位于 Harwell 的 Pluto 材料试验堆的中空燃料元件的内部和外侧进行辐照,辐照温度为 350℃,试样受到的中子注入量为 $1.6\times10^{17}n\cdot cm^{-2}$(裂变中子)和 $2.6\times10^{19}n\cdot cm^{-2}$(热中子),而对于辐照温度为 600℃的试样,中子注入量高达 $4.8\times10^{20}n\cdot cm^{-2}$(裂变中子)和 $1.5\times10^{21}n\cdot cm^{-2}$(热中子)。

无论是 350℃还是 600℃辐照的试样,它们密度的变化都不大于 0.2%的测量误差。对于 350℃和 600℃辐照后的试样进行退火,只有退火温度分别高于 1000℃和 900℃时,密度才明显下降,退火保温时间均为 1h。拉伸试验温度分别为 20℃,150℃,450℃和 600℃,每个温度最少两个试样。对于 350℃辐照的试样,当拉伸试验温度低于辐照温度时,纵向屈服强度增加,在室温下升高了 60%,但是试验温度高于辐照温度时,基本不变。纵向延伸率在低于辐照温度时明显下降。辐照温度为 600℃的试样在低于 600℃的任何试验温度下,纵向屈服强度或者延伸率都没有明显变化。未经辐照的材料在较低的温度下,横向的延伸率比纵向的低得多,但是在 350℃和 600℃辐照后没有产生明显的影响。当裂变中子注入量在 $10^{18}n\cdot cm^{-2}$和 $2\times10^{20}n\cdot cm^{-2}$之间时,20℃或者 150℃测得的纵向屈服应力与注入量间成近似的对数关系。这些试样在 300℃和 1000℃之间进行退火,屈服强度逐步降低。

英国原子能管理局在澳大利亚的 Hifar 堆和 Kounreay 材料试验堆内开展了一个相当大的辐照实验计划,目的在于研究铍是否可以作为在 Windscale 的先进型气冷堆(AGR)燃料的包壳材料。在这一工作中,辐照温度在 450℃和 700℃之间的铍试样,由于在晶界形成氦气泡,延性明显下降(Rhodes 和 Sumerling,1961),在高剂量高辐照温度下失去延性这一问题使得把铍作为燃料包壳的想法不得不放弃。像我们在下面将要叙述的那样,辐照后铍的抗腐蚀性能也使它难以用作燃料包壳。

· p. 400 ·

在空气中低于 570K 时,铍的腐蚀不明显,但是温度高于 570°K 时,表面形成一层铍的氧化物。铍块的抗氧化性能与它的成型方式有明显的关系,真空铸造的材料要优于用粉末冶金方法制得的材料。铍在水中的腐蚀速度要比锆快,但当水的 pH 值大于 6.5 左右时,铍的腐蚀速度会减小。

Gregg 等人(1960,1961)研究了电解片状铍在氧(Aylemore 等,1960),二氧化碳(Gregg 等,1961)和一氧化碳(Gregg 等,1961)气体中的氧化动力学,试验温度在 500℃和 750℃之间。同样研究了这些气体中加入水蒸气对氧化的影响(Aylemare,1961;Higgins 和 Antill,1961),试验温度范围是 500—1000℃。

由于铍可能用于 CO_2 冷却剂中,Bennet 等人研究了未经辐照和辐照过的材料的氧化行为,观察到下列反应:

$$Be + CO_2 \rightarrow Be + CO$$

$$2Be + CO_2 \rightarrow 2BeO + C$$

在 CO_2 中的氧化动力学有两种类型。它们都与温度有关,温度低于 850℃时,氧化是保护性的,氧化速率随时间减小。在高温下,氧化速度首先随着时间降低,然后很快升高。存在水蒸汽时,这种情况在较低的温度下就发生。预先辐照过的试样,在 600℃和 700℃的氧化

行为差别不大，随着时间增长，体积稍有增加。在850℃时，初期氧化行为类似于未辐照试样，观察到这两种材料都有氧化速度加快的现象(即通常的氧化转折)，但是当晶界上形成氦气泡而发生大的肿胀时，由于表面积和开口孔体积的增加，氧化速度迅速增大。与850℃，1000h相比，类似的现象在1000℃，2h左右就观察到了，在这两个温度下，氧化速率的细微变化与表面积的细微变化有关。

这些变化与反应堆故障的关系是明显的。也是放弃把铍作为包壳材料而优先考虑作为反射层材料(低剂量，低受热)或者中子增值材料的另一个原因。

5.3.7 氧化铍

氧化铍(BeO)是一种难熔材料，可以考虑作为未来的一种慢化剂，尽管它像铍金属那样，同样存在生成氦的反应。

氟化(Kawecki，1955)或者硫酸处理(Schwensfeier，1955)铍矿，生成铍的氢氧化物，这种铍的氢氧化物在1800℃加热处理可以还原成氧化铍。但这样制得的氧化铍的杂质较多，还不能用于反应堆中，必须进行纯化，纯化过程是把它再溶解在硫酸中，用硫酸铵沉淀出金属铝，再使铍的硫酸盐结晶，然后蒸发，冷却。这样得到的高纯硫酸铍经1150℃进行煅烧就可以制得高纯的氧化铍。

另一种方法是把刚制得的铍的氢氧化物用醋酸转化成铍的醋酸盐，然后在400℃进行蒸馏，再在600—700℃进行热分解，这样就可以制得氧化铍粉末。

5.3.7.1 加工成型方法

・p.401・

BeO制品可以用通常陶瓷加工的方法成型。各种不同的粘结剂，例如树脂或者淀粉，可以用作预烧结粘结剂。当最终烧结制品需要机械加工时(Beaver和Lillie，1960)，制品要在1200—1500℃进行预烧，预烧后可以用硬质合金刀具进行加工，然后1700—2000℃进行最后热处理。

冷压体和烧结体的密度可以有明显的变化，但是使用高纯BeO并仔细控制加压和加热条件，可以生产出高密度的制品，在Battelle研究所进行的研究中(Udy和Boulger，1949)，经1400℃最后烧结后，密度达到2.98—3.04g・cm^{-3}而理论密度是3.03g・cm^{-3}。实验发现，在1100—1600℃之间，晶粒大小随烧结温度增高而近似呈线性增大，但是在相同的烧结温度范围内，弯曲强度逐渐下降到起始值的1/4。Elston和Labbe(1961)，Carnighla和Hove，1961)描述了加工方法及其制品的性能。Elston和Labbe用热压烧结的方法制得了高密度制品，所用模具用石墨制成，在1750℃，170kg/cm^{-2}压力下保持2—4h。国际原子实验室(Atonic Internatinal Laboratory)也用了类似的方法，但是他们同样发现：加入MgO提高了BeO的致密度而不产生像晶粒长大那种不利的影响。

在英国研究表明：在1400℃以上热压，BeO的密度迅速增高，高于1700℃达到3g・cm^{-3}；温度高于1800℃左右时，晶粒很快长大；在更高温度下处理过的试样，发现强度低而脆，显然最佳热压条件是在1700—1800℃之间。

・p.402・

表5-7列出了高密度BeO的性能，与通常的规律一样，这些性能与材料的起始密度有

表 5-7 BeO的物理和力学性能

性能	值
晶体结构	六方
晶格常数	$a_0=2.69\times10^{-8}$cm
	$c_0=4.39\times10^{-8}$cm
理论密度	$3.035\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$
熔点	2550℃
比热	
173K	$0.050\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$
273K	0.92
373K	1.29
673K	1.76
1973K	2.06
2073K	2.21
热导	
273K	$2.51\mathrm{W}\cdot\mathrm{cm}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$
373K	2.09
673K	0.83
873K	0.42
1073K	0.22
1273K	0.21
1473K	0.17
1673K	0.17
1873K	0.17
2073K	0.17
热膨胀系数	
298—373K	$5.5\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$
298—573K	8.0
298—873K	9.6
298—1073K	10.3
298—1273K	10.8

关,例如杨氏模量和热导随密度增高而增大,而热膨胀系数对密度不敏感,强度随密度减小而降低(Beaver 和 Lillie,1960;Carniglia 和 Hove,1961;Elston 和 Labbe,1961)。

在高于1300℃时,弹性模量急剧的下降,这类似于弯曲强度的情况。在1550℃ BeO有明显的蠕变。

核慢化剂所需要的关键性能是它在辐照下的行为和它的抗腐蚀性能。

5.3.7.2 辐照效应

最初对氧化铍辐照行为的研究(Elston 和 Labbe,1961;Clarke 和 Williams,1961;Clarke 等,1961)表明:辐照温度为100℃左右时,块状BeO的体积随中子注入量($E_n>$1MeV)增加而线性增大,这些尺寸的变化是伴随着a轴和c轴两方向的晶格常数的变化,在各向同性材料中对于小尺寸的变化,宏观长度的变化与$1/3(\Delta c/c+2\Delta a/a)$符合得很好,小尺寸变化时,(≤400ppm)杨氏模量发生的变化,可以是增加,也可以是减小,但对强度的影响可忽略。$\Delta c/c$的变化十倍于$\Delta a/a$的变化(Elston 和 Labbe,1961)在这一工作中也发现,在辐照温度为100℃左右,辐照注入量大于$2\times10^{20}\mathrm{n}\cdot\mathrm{cm}^{-2}(E_n>1\mathrm{MeV})$时,这些变化引起材料碎裂。在350℃辐照时,晶格常数的变化比较缓慢,但是$(\Delta a/a)/(\Delta c/c)$比值增加。热导随辐照温度降低而明显减小,这种关系大部份可以在800℃进行退火而消除。以后的科学工作者(Wrilks,1967)对宏观尺寸变化及相应的晶格常数变化作了广泛的研究。对粉末多晶试样和单晶试样都进行了测量,得到了类似的结果。测得的数据比较分散,但可以归纳总结如下:

(a)在给定中子注入量下,辐照温度大于400℃时的a和c晶格常数的增大比低于150℃时小得多。

(b)700℃下辐照时,中子注入量超过$4\times10^{20}\mathrm{n}\cdot\mathrm{cm}^{-2}(E_n>1\mathrm{MeV})$以后,$c$轴晶格常数增长2.2%达到饱和。

(c)1000℃左右辐照,a轴增长0.2%。

观察到的宏观尺寸变化可以归纳为:(1)对于给定的辐照注入量,随着辐照温度增加体积扩张减小,(2)在注入量大于$2\times10^{20}\mathrm{n}\cdot\mathrm{cm}^{-2}(E_n>1\mathrm{MeV})$,温度小于150℃时,晶粒粗大的材料的扩张比细晶的快得多;在中等剂量时,扩张速率增大,然后在$10\times10^{20}\mathrm{n}\cdot\mathrm{cm}^{-2}(E_n>1\mathrm{MeV})$时开始下降。一些作者比较了宏观和微观的变化,认识到一些因素可

以促使宏观体积扩张 V_M、它们是：

(a)由测量晶格常数所确定的体积变化 V_x；

(b)由于微观裂纹引起的体积扩张 V_c；

(c)位错环所产生的晶体扩张 V_1，该项太大了，因而没有包括在 V_x 中；

(d)在 V_x 中没有包括由氦气泡造成的体积扩张。

· p. 403 ·

当辐照温度为～100—600℃时，对于单晶 $V_m=V_x$，但是当辐照温度在 650—1100℃时，V_m 大于 V_x(至少在辐照剂量小于 $5\times10^{20}n\cdot cm^{-2}$($E_n>1MeV$ 时)。在多晶材料中，辐照温度小于 150℃时 $V_m=V_x$。辐照温度一直到 600℃，不存在微观裂纹的情况下 $V_m=V_x$ (collins，1965)。Woolaston 和 Wilds(1964)发现：不存在微裂纹时，辐照温度为 1000℃，辐照剂量一直到 $4\times10^{20}n\cdot cm^{-2}$($E_n>1MeV$)$V_m=V_x$。晶间氦气泡体积测量结果表明：氦气泡和位错环对 V_m 都有贡献。用透射电子显微镜观察到位错环都位于基面内，这样，如同石墨的情况一样，在 c 轴方向发生膨胀。Lollins(1965)，Hickman 和 Pryor(1963)提出了在没有微裂纹的条件下的宏观体积变化的详细模型，后者的模型与实验数据吻合得更精确。

BeO 晶体尺寸变化引起了材料的完整性问题，在低温和高温辐照的单晶中，有时都观察到了裂缝，但是这些裂缝似乎与晶体中的夹杂有关。

在多晶试样中，根据开口孔的增加可以观察到微裂纹，根据 X 射线衍射线宽化的应变组分的减小以及在技术上最重要的一点，即弯曲强度急剧减小导至最终碎裂，这些也证实了微裂纹的存在。许多研究结果(见 Wilks，1967)证明了在 BeO 中辐照产生的微裂纹与它的晶粒大小，密度，加工方法和辐照温度有关，在给定的辐照温度下，晶粒尺寸增大，发生微裂纹和粉化所需的辐照注入量降低；对于晶粒大小一定的材料，随着辐照温度增加，冷压和烧结的材料阻止微裂纹产生的能力比热压制得的材料强，这可能是由于热压材料在辐照前就有微裂的趋势，在辐照温度为 100℃左右时，低密度的材料较早产生微裂纹。

在低温下辐照 BeO 产生微裂纹，发生碎裂的基本原因是由于晶体各个方向上不同的尺寸变化造成晶界处发生应变。Kingery(1960)，Carniglia 和 Hove(1961)分析了与晶体尺寸变化有关的应力分布情况，并得出了晶界应力与晶粒尺寸成比例的结论。Nolle(1963)进行了更严格的分析，得到的结论是应力与晶粒尺寸无关，利用这一结果，Clarke(1964a 和 1964b)计算了由于各向异性生长所产生的应变能，这个模型指出：当错配应变等于下式时，就可能产生微裂纹

$$\varepsilon=[48\gamma_i/(Ed)]^{1/2} \tag{5-40}$$

· p. 404 ·

式中，d 是晶粒尺寸，E 是杨氏模量，γ_i 是晶界表面能，如果错配应变 ε 与辐照剂量成比例，那么公式(5-40)指出了微裂纹发生的辐照剂量是与 $d^{-1/2}$成比例的。Hickman(1966)利用公开发表的在 50—100℃之间的五个辐照实验结果，得到了发生微裂纹需要的中子辐照剂量与 $d^{-1/2}$之间成线性关系的结果，根据直线的斜率，得到$E=3\times10^{11}N\cdot cm^{-2}$时的 $\gamma_i\sim1.2J\cdot m^{-2}$，这个结果与直接测量值吻合得相当好。根据 Hickman 的分析，辐照温度小于 700℃时，这种关系保持不变。在更高的辐照温度下产生微裂纹和粉化的原因还不很清楚，因为这时晶格常数变化不大，两个比较明显的可能原因是由于位错环引起晶体各向异性的尺寸变化，这种尺寸变化在 X 射线测定晶格常数时反映不出来，第二个原因可能是

在晶界上形成了氦气泡,第三个可能性是由于从辐照温度冷却下来时晶粒间不同的热膨胀。

可以推测:BeO中存在晶格缺陷和微裂纹将降低它的热导率,在未辐照状态下BeO是一种晶格导体。辐照温度为100℃,辐照剂量在10^{19}n·cm^{-2}和4×10^{20}n·cm^{-2}(E_n>1MeV)之间,热导率随剂量增加而减小,而对于固定的剂量,至少对于10^{20}n·cm^{-2}的小剂量情况下,辐照温度越高,热导率降低得越小(Collins,1965;Cooper,1963)。Kerlholtz等人(1964)在900℃的辐照实验中观察到汴量高低的明显影响。

Collins(1965)和Clarke(1963)两人都观察到在低辐照剂量时弯曲强度增加的现象,这可能是由于形成微裂纹所必需的位错被钉扎所造成的。但是一旦微裂纹开始形成,随着辐照剂量增加弯曲强度迅速下降。弹性常数的变化不大,这与密度的变化相致,除非由于产生微裂纹而使它很快下降。热膨胀系数没有变化。

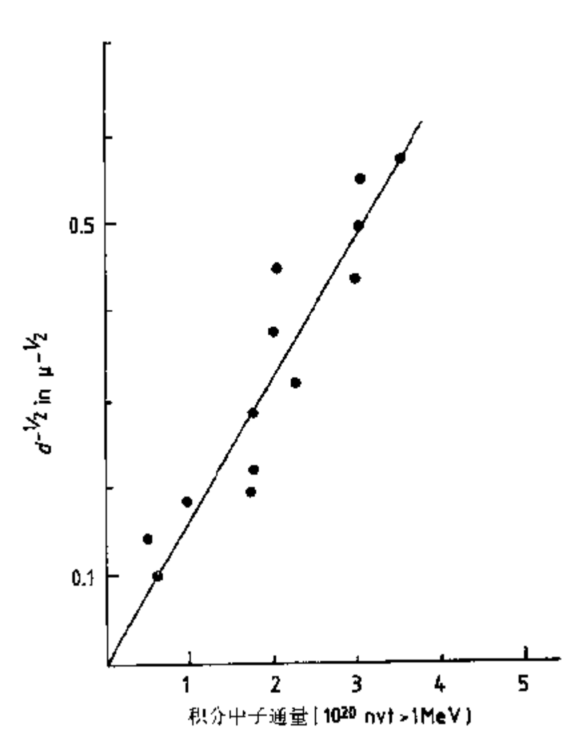


图5-16 在50—100℃温度下,辐照在BeO中产生微裂纹所需要的中子剂量与晶粒大小的关系

已经报道过一些测量辐照后BeO中储能的工作。值得注意的是在辐照温度为100℃,辐照剂量为4×10^{20}n·cm^{-2}时,储能可以达到380J·g^{-1}左右。但是在较高温度下辐照,储能就明显减小(Roux等,1964;Heuer和Stoarski,1966;Elston,1963;Dupre等,1963;Barner,1964)。

根据上面的论述,可以明显看出,由于一种或多种内部畸变的机理,BeO中会产生微裂纹,所以它只能在对应于每一温度时的有限快中子剂量范围内作为固体慢化剂使用。

尽管BeO在高温下与水蒸汽,熔融的碱性金属和氢氟酸发生反应,但它是一种相当稳定和惰性的材料。

由于BeO与水蒸气的反应,因此对于BeO制品的烘烤和抛光精整是重要的,但是由于对BeO陶瓷本身可能的损伤,同样因为释放到大气中Be的毒性,所以BeO在1200℃以上时不应暴露在潮湿气氛中。

· p. 405 ·

BeO能很快的溶解于熔融碱金属、碱性碳酸盐和焦硫酸盐中,但是与硫酸只发生轻微的反应。在高温下与碳,硅和硼发生很弱的反应。

5.4 液体慢化剂

5.4.1 轻水和重水慢化剂

使用的液体慢化剂主要是轻水(H_2O)和重水(D_2O),它们作为反应堆冷却剂和辐射屏

蔽，都有合乎需要的性能。现已建成了许多使用轻水作慢化剂的压水堆和沸水堆，但也有国家（加拿大）从事以重水作为慢化剂和冷却剂的反应堆建设（CANDU）。

使用轻水作为慢化剂和冷却剂的历史，可以追溯到核动力发展的最初时期。作为反应堆冷却剂，它必须具有高比热、高密度和低粘度，并且还要容易获得，价格便宜，与堆内使用的许多结构材料化学相容。水作为冷却剂的缺限是：在常压下水的沸点太低，严重限制了水冷却系统的热效率，但提高水的压力，可以获得所需的热效率，在所有用水作为冷却剂的反应堆中都采用这种方法。轻水压水堆和沸水堆的不同之处仅在于过压程度的差别。堆芯系统必须在使冷却剂/慢化剂维持液体的压力下工作，压力大小与堆芯温度有关，温度从 100℃升到 350℃，饱和水压力从 1bar 迅速增加到 200bar 左右。PWR 最典型的工作条件是 150bar，300℃，而 BWR 是 80bar，280℃。由于 BWR 的工作温度较低，限制了反应堆热效率的提高。但是 PWR 和 BWR 可以避免象气冷堆中结构材料所遇到的问题。

虽然现已经设计并建成了使用石墨作慢化剂，轻水作冷却剂的反应堆（如俄国的 RBMK 堆）；或者使用重水作慢化剂，轻水作冷却剂的反应堆（如英国的 SGHWR），但是所有商用压水堆和沸水堆的设计者实际上都使用轻水作为冷却剂和慢化剂。Collier 总结了到 1989 年为止水堆的发展情况。

广泛使用的 PWR 系统是：冷却剂从堆芯流出，经过蒸汽发生器进行热交换，产生的蒸汽用来驱动汽轮机，这样避免了放射性物质进入汽轮机。在直接循环的 BWR 中，蒸汽从堆芯直接送到汽轮机，因此 BWR 要求整个蒸汽回路必须完整。

轻水慢化能力很强，但由于它的中子吸收截面的原因，需要利用富集铀才能达到临界反应。采用低富集铀（2%—3% ^{235}U）会大大增加相关的系统费用。由天然同位素组成的水，重要的中子吸收反应是 $^{1}H(n,\gamma)^{2}D$ 和 $^{2}D(n,\gamma)^{3}T$。以重水作为慢化剂，使用非富集燃料的反应堆也可以达到临界反应，与轻水堆比较，可抵消因使用重水而增加的部分费用。从运行人员受到辐射剂量角度来看，尽管辐射的主要来源是冷却剂/慢化剂中的腐蚀产物，但慢化剂/冷却剂中的感生放射性也是一个非常重要的问题。水中最重要的直接反应是 $^{16}O(n,p)^{16}N$ 和 $^{18}O(n,\gamma)^{19}O$，它们的感生放射性半衰期分别是 7.43 秒和 29.4 秒。表 5-8 给出了中子与氧的重要反应。

• p. 406 •

表 5-8 氧中的中子反应

同位素	富集度(%)	中子反应	半衰期(s)	注
^{16}O	99.76	$^{16}O(n,p)^{16}N$	7.43	6.13,7.10MeV
		$^{16}O(n,\alpha)^{13}N$	600	
^{17}O	0.0374	$^{17}O(n,p)^{17}N$	4.14	
		$^{17}O(n,\alpha)^{14}C$	1.8×10^{11}	
^{18}O	0.204	$^{18}O(n,\gamma)^{19}O$	29.43	

正如我们将了解的那样，由反应堆高能辐射引起水的辐射分解和冷却剂的化学性质控制，这是使用水作慢化剂/冷却剂时最重要的特性。

5.4.2 轻水和重水的物理性能(见表 5-9)

表 5-9 轻水和重水的物理性能

物理性能	轻水 H_2O	重水 D_2O
分子量(amu)	18.02	20.03
密度($g \cdot cm^{-3}$)	1.00	1.107
沸点(K)	373.1	377.5
凝固点(K)	273.15	276.96
临界温度(K)	647.3	644.6
最大密度温度(K)	277.13	284.34
蒸发热($J \cdot g^{-1}$)	2232.9	2073.4
热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	2.12	1.96
粘度($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)	1.005×10^{-3}	1.2514×10^{-3}
折射率	1.3326	1.3283

5.4.3 水慢化剂的辐射化学和控制

在反应堆堆芯中的高能辐射引起水慢化剂/冷却剂的辐射分解,它与使用 CO_2 作冷却剂,石墨作慢化剂产生的辐射分解相似。在反应堆辐射作用下,水分子可以被活化、电离或分解。过剩的能量在几次原子振动时间内传递给其它分子,接着就是生成的物质之间和它们与水分子之间相互反应。许多研究者对水的辐射分解作了广泛的研究(如 Allen,1961;Cohen,1969;Burns,等 1976 和 1980;Ibe 和 Uchida,1983;),在高温 300—410℃下,这一过程可以简单描述如下:

$$H_2O \rightarrow H_2, O_2, H_2O_2, H, OH, HO_2, HO_2^-, O_2^-, O, H^+ . OH^-, e_{aq}^-$$

表 5-10 给出在高温(300—410℃)下一次辐射分解产物的 G 值。

表 5-10 在高温下一次辐射分解产物的 G 值

粒子	e_{aq}^-	H^-	H	H_2	OH	O	H_2O
G 值(个数/100eV)	0.4	0.4	0.3	2.0	0.07	2.0	-2.7^a

a 负值表示分解速率.

· p. 107 ·

Cohen(1969)提出了估算堆芯中能量沉积公式:

由 γ 射线引起的能量沉积:

$$E_\gamma = 9.0 \times 10^{-2} P M_W/(V_f V_w) \ (W \cdot cm^{-3})$$

由中子引起的能量沉积:

$$E_n = 1.7 \times 10^{-2} P/(V_f V_w) \ (W \cdot cm^{-3})$$

式中,P 是反应堆热功率(W),M_W 是堆芯中水的质量份额,V_f 是堆芯平均空泡份额,V_W 是冷却剂在堆芯内的体积。在反应堆同路中,估算不同部位辐射分解产物的浓度是非常复杂的,趋势是堆芯的浓度高而远离堆芯处的浓度低。由于很难直接测试取样点的浓度,Ibe 和 Uchida(1983)提出利用 AQUARY 程序预测辐射分解产物浓度,它包含有 40 个反应

式,它们的速率常数和激活能列于表 5-11 中。

• p. 408 •

表 5-11　辐射分解产物之间的反应

序号	反应式	25℃时速度常数 (mol L/s)	激活能 (kcal/mol)
1	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H^+ + OH$	1.6×10^{3}	3
2	$e_{aq}^- + H^- \rightarrow H$	2.4×10^{10}	3
3	$e_{aq}^- + OH \rightarrow OH$	2.4×10^{10}	3
4	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	1.3×10^{10}	3
5	$H + H \rightarrow H_2$	1.0×10^{10}	3
6	$e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow HO_2$	2.0×10^{10}	3
7	$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	1.9×10^{10}	3
8	$2e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	1.64×10^{6}	3
9	$2OH \rightarrow H_2O_2$	5.0×10^{9}	2
10	$HO_2 + OH \rightarrow O_2 + H_2O$	1.2×10^{10}	3
11	$O_2^- + OH \rightarrow O_2 + OH^-$	1.2×10^{10}	3
12	$H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$	2.0×10^{7}	3
13	$H + e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$	4.5×10^{8}	3
14	$HO_2^- + e_{aq}^- + H_2O \rightarrow OH + 2OH^-$	6.3×10^{7}	3
15	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.4378×10^{11}	3
16	$H + OH \rightarrow H_2O$	2.0×10^{10}	3
17	$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$	3.4×10^{7}	4.6
18	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	2.7×10^{7}	3.4
19	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	9.0×10^{7}	4.5
20	$H + O_2 \rightarrow H_2O$	1.9×10^{10}	3
21	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	8.0×10^{5}	3
22	$O_2^- + HO_2 \rightarrow HO_2^- + O_2$	1.5×10^{7}	4.5
23	$HO_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$	2.7×10^{6}	4.5
24	$2O_2^- + 2H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2 + 2OH$	5.6×10^{3}	4.5
25	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}	3
26	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	2.0×10^{10}	3
27	$O_2^- + e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + OH$	1.8×10^{8}	4.5
28	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O_2$	5.0×10^{8}	4.5
29	$H_2O \rightarrow H + OH$	a	a
30	$O_2 + H^+ \rightarrow HO_2$	5.0×10^{10}	3
31	$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$	1.022×10^{4}	3
32	$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	7.7×10^{-4}	7.28
33	$2O \rightarrow O_2$	2.2×10^{10}	3
34	$HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH$	2.0×10^{10}	3
35	$OH + O \rightarrow H + O_2$	1.0	16.8
36	$H_2O + O \rightarrow 2OH$	1.9×10^{4}	9.8
37	$OH + O \rightarrow HO_2$	2.0×10^{10}	3
38	$H_2 + O \rightarrow H + OH$	4.8×10^{3}	8.3
39	$H_2O_2 + O \rightarrow HO_2 + OH$	1.3×10^{6}	4.2
40	$H + O \rightarrow OH$	2.0×10^{10}	3

a　利用等式 $k_{29} = k_w/k_{15}$ 由逆反应速率常数 k_{15} 计算。

重水与轻水具有相同的辐射分解模式，然而目前必须把释放出的 D 进行回收，以便利用它生产需要的 D_2O。在重水慢化剂中，通过 $^{2}D(n,\gamma)^{3}T$ 反应(放出 β 射线，能量为 0.018MeV，长半衰期)，中子会引起氚的产生。由于产生的活度可能达到 $40C_i.dm^{-3}$(Ursu,1982)，因此，对慢化剂和冷却剂必须进行氚的净化处理。应该注意到 $^{2}D(\gamma,n)^{1}H$ 反应会使氚贫化。重水的同位素污染源分别是潮湿的大气和常规水的泄漏或凝聚。重水的表面应覆盖加压的干燥的惰性气体。

5.4.3.1　沸水堆

在水回路系统中通常不希望发生水的辐射分解；由于分解后在回路中会产生易爆炸的气体，含氧的水和各种自由基，这些自由基会加速回路材料的腐蚀。腐蚀会引起水垢在燃料元件表面沉积；在回路中存在大量的活性物质，增加了工作人员所受的剂量；在沸水堆中，存在辐射分解的氧，会促使回路中不锈钢部件的应力腐蚀开裂。由于反应堆堆芯中水的辐射分解和除气反应的结果，在反应堆的水中可能溶有～200ppb 的氧，同时还溶有与氧成化学计量比的氢。这样水平的含氧量以及在内应力作用下会引起不锈钢晶间应力腐蚀开裂。实验室的实验证明：减少溶解的氧含量，可以减少应力腐蚀开裂。因此，已立项研究减少辐射分解产生的氧在 BWR 系统中溶解量的可能性。

在沸水堆中为了抑制水的辐射分解和氧的产生，对可以作为沸水堆慢化剂/冷却剂的添加剂(包括氨、联胺、吗啉和氢)进行了综合分析(Law 等,1984)。由于氢不会影响水化学，不必改装反应堆净化系统及冷凝软化器，也不必大量增加新设备，所以选择了氢作为添加剂。另外，对不同研究堆有效的注氢，方法已进行了研究。

• p.409 •

如果补给水中含氢量达到 1.6ppm，反应堆水中氧含量将从 200ppb 减到 20ppb。氧含量低于 25ppb，可以明显减少钢的应力腐蚀开裂。1982 年在美国 Dresden 反应堆中进行了这方面实验。以前的经验观测表明：蒸汽中氧含量与反应堆水中氢含量关系如下(Hammar 等,1965)：

$$[H_2]^2_{水} \cdot [O_2]_{蒸汽} = K(\mathrm{Power})^2$$

其中 K 为常数，补给水中氢含量是变化的：5,200,400,1000 和 1800ppb，前三种低浓度分别加两天，后两种高浓度分别加 4 小时。在循环水、补水和主蒸汽管道中进行氢和氧浓度测量。通过链式反应，水中过量的氢可以明显抑制水的辐射分解和氧的产生。链式反应迅速消除：OH，HO_2，H_2，O_2 和产生氧的物质，即

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

$$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H$$

链式反应使稳定的辐射分解产物 H_2O_2 和 H_2 重新合成 H_2O，冷却剂中过量的氢提供了初始链式反应的氢自由基，不会导致氢的净损耗。实验数据表明：氧的表观蒸汽/水分配系数为 90，而 Henry 预测为 180(285℃)。这一差别认为是由分离器出来富蒸汽的气和在下水管区产生附加的辐射分解所致。

在常规 BWR 运行条件下，由辐射分解产生的正化学计量比的氢和氧在废气复合系

统内重新结合生成水。氢加入后，复合系统的 H_2/O_2 比值发生了变化，没有充分的氧与所有的氢发生反应。只要冷却剂中氢浓度<4%(体积比)或者氧的浓度<5%(体积比)，废气系统能够安全运行。在常规的反应堆运行中这很容易达到，但是在实际中，为了避免不稳定的情况发生，在复合系统的入口加氧去除过量的氢。实验表明对补给水和反应堆堆内水的电导不会有长期影响。反应堆水 pH 值略有增加(从 7.3 增至 7.7)，其电导从 0.28 增至 0.34μs/cm。通常补给水中腐蚀产物的浓度较低，但某些腐蚀产物(Fe，Ni，Co)的可溶或不可溶份额略有增加。活化的腐蚀产物的浓度增高，因此，冷却剂的比活度要增加 2—3 倍。

在 BWR 运行过程中，冷却剂中主要辐射源是 ^{16}N。在正常的水化学条件下，通常由蒸汽带出的放射性氮是堆芯产生的总量的百分之几。加入氢增加了蒸汽的活性，这可能是在消耗水中阴离子物质后增加了阳离子 ^{15}N 的结果。目前正考虑加入电子净化剂如 N_2O 来抑制 ^{16}N 挥发的可能性。

· p.410 ·

最近 BWR 水化学有了进一步发展，包括添加金属离子来控制辐射场(Wood，1990)。美国研究表明：加入 5ppb 的 Zn，可减少 50%由 ^{60}Co 引起的辐射积累，剂量率在 2 个有效满功率年的运行时间内达到平衡。注入 Zn 可通过几个方面来起作用：减少冷却剂中 ^{60}Co 放射性，使表面不易吸附 Co；直接与 Co 抢占激活位置。已经发现：在停堆时 ^{65}Zn 会爆发放出辐射，但在反应堆运行后期可以避免这一现象发生。根据 Wood(1990)报道，在美国和瑞士有 6 个电厂目前正采用此办法。

最近日本 BWR 采用向冷却剂中加入 Fe 来改进燃料元件表面沉积物的成分。核电厂有高效的净化系统，可以有效地去除 Fe 基杂质。加入添加剂后，腐蚀产物主要是 Ni 基的，并且沉积物很容易在堆芯释放出活性物质。铁的加入使铁酸镍的氧化物比镍的更为稳定，实际上也减少了运行人员照射剂量。

5.4.3.2 压水堆

压水堆与沸水堆的水化学存在较大的差别：一般在慢化剂/冷却剂中加入可溶性的硼酸，并且在商用堆中需用它来长期控制堆芯反应性。因此在反应堆停堆装燃料后，硼酸(H_3BO_3)的浓度倾向于高一些，在燃料循环期间随堆芯反应性而下降。硼酸使某些回路材料腐蚀增加，也需要增加各种附加系统。为了减少可溶性腐蚀产物迁移，减少放射性物质在堆芯外的沉积。在 PWR 中一般采用的措施是加入碱性缓冲剂 ^7LiOH(0.7—2ppm)，来将 pH 值调节到 5.6—7.5 范围之内(在运行温度下)。在俄国的 VVER 压水堆中采用氢氧化钾和氨来缓冲硼酸的作用。在两种情况下由 $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ 反应都会产生 ^7Li。

为了确定加入适当的 LiOH 后得到最佳的 pH 值，实验上取得了一致的结果，将 pH 值提高到 6.9 以上，可使燃料元件上的沉积物(水垢)明显减少，这一工业标准值已保持了十年之久。英国的堆内沉积研究和西德的反应堆冷却剂研究指出：pH 在 7.2—7.4 之间时沉积物溶解度最小。瑞典的 3 个 Ringhals 堆和美国 Millstone 3 个 PWR 堆的研究表明：pH 值升到 7.4，最大的 LiOH 浓度为 3.5ppm，使 pH 值提高到 7.4，回路的剂量率降低。法国和德国各自研究表明：pH 值分别为 7.2 和 7.4，可以得到相似的改善效果，德国使用的 LiOH 浓度为 2ppm。

·p.411·

最佳 pH 值的研究还在继续进行，因为目前还不清楚 LiOH 浓度可增加到多大，而不致于引起锆包壳管腐蚀及应力腐蚀增大，或者不使蒸汽发生器的 Inconel 600 管的应力腐蚀增大。上面提到的 Ringhals 和 Millstone 3 电厂采用 pH 7.2，目前正在对由 pH 值变化而引起的回路辐射场变化进行综合分析。

5.4.4 水反应堆系统内腐蚀产物的迁移

已经发现反应堆回路运行一年后，回路中腐蚀产物可能有几十公斤重。运行经验表明：在稳态条件下的任何时间，反应堆水冷却剂中通常携带的腐蚀产物不到 10 克，也就是说在任何时间仅有～0.1％的腐蚀产物发生质量迁移。这一结论意味着在冷却剂的回路中沉积是一个主要的和快速的过程。在典型大功率 PWR 中，燃料元件的表面积为～6×$10^5 m^2$，沉积量≤0.1mg.cm^{-2}，中子注量率为 10^{13}～$10^{14} n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$，这将产生大量的放射性物质。放射性物质迁移到堆外回路会引起电站运行的剂量问题。表 5-12 中列出了重要的放射源。

表 5-12 重要的活化腐蚀产物

母核	放射性核素	能量(MeV)	半衰期
Co 59	Co 60	1.2	5.3y
Ni 58	Co 58	0.8	71d
Fe 58	Fe 59	1.1	45d
Fe 54	Mn 54	0.8	313d
Cr 50	Cr 51	0.3	28d

已经观察到 BWR 中燃料元件表面沉积的水垢比 PWR 中的大一个数量级(Lvars 和 Elkert，1980)，但在 PWR 中波动较大。BWR 堆芯中的沉积物有几十公斤重的情况下，表面沉积水平达到 5mg·cm^{-2}。在 PWR 中表面沉积一般 0.05～0.10mg·cm^{-2}范围之内，但也有观察到表面沉积达到 9mg·cm^{-2}。沉积物的迁移是一个非常复杂的过程，微粒和可溶性物质在堆芯内、外都可以从沉积层中释放出来。虽然在反应堆运行的前几年，^{58}Co 可能是非常重要的辐射源，但运行人员受到主要剂量的来源是^{60}Co。下面分别对 BWR 和 PWR 系统进行论述：

5.4.4.1 沸水堆中水垢迁移

在 BWR 中水垢迁移的阶段可作如下描述：

a)从零部件和管道中铁基合金(在一些旧电站中是从黄铜和铜镍合金部件中)的腐蚀产物中释放出来金属杂质，以离子、胶体和不溶性氧化物形式进入冷凝器和补给水中，这些杂质迁移的比例取决于补给水/冷凝器纯化系统的效率。将阴离子杂质含量减少至最低水平对控制腐蚀是很重要的。

b)在一回路中，进入水中的金属离子来自于腐蚀表面，主要是不锈钢的表面。化学杂质含量的水平取决于冷却剂的纯化速率。所以冷却剂系统的纯化效率是一个决定性的因素。

c)当个别物质(一般是氧化物或水化合物)超过饱和溶解度时，粒状和胶体物质就会形成。这在回路中可能是局部的而不是普遍的现象。

·p.412·

d)水中可溶性的离子可能被水垢吸收。例如，溶解的钴可以通过离子交换或者吸附

一解吸吸附在堆芯中的 Zircaloy 合金表面。

e)不能从冷却剂中过滤掉的水垢或其它物质会在燃料元件表面沉积。影响沉积最重要的参数是冷却剂中铁的浓度、热通量、泡核沸腾、表面状况和雷偌数。水垢基本上是铁基物质,但也有其它物质如铜、镍、钴、锰。与大的晶体颗粒相比,胶体物质和微细氧化物颗粒优先在沸腾的表面沉积。

f)初始沉积在表面的物质是疏松的,但随着沉积层增厚,在表面的结合状态变得更强。在最严重时会导致包壳破损。内层滞留的时间越长,放射性也越强。

g)有几种途径可以引起放射性物质从堆芯释放:溶解、离子交换、磨损、侵蚀和由于冷却剂冲刷剪切力作用产生的剥裂。燃料通道的条件与表面沉积量之间关系已经被建立(Comely,1985)。当沸腾引起冷却剂流速增加,并产生侵蚀时,在这种地方会出现沉积的峰值,沉积随流体的剪切应力增加而减少。

h)释放出来的放射性物质可分两类:一类通过过滤和改变冷却剂的条件可以去除,另一类不可去除。例如:微小的温度差别,氧和氢浓度都可以使一些活性物质重新分布。

i)放射性物质和其它腐蚀产物在反应堆堆芯以外的管道表面沉积主要取决于这些地区的表面腐蚀。这一过程的模型,假设了^{60}Co渗入到表面生长的氧化膜中。因此,不锈钢腐蚀动力学控制了放射性污染速率,^{60}Co从氧化膜中释放是遵从常规的固态扩散规律,因此非常慢。冷却剂纯度影响材料表面腐蚀速率,所以它是影响表面沉积的一个重要参数。

j)这种过程导致堆外沉积物由两层构成,内层是基体腐蚀产物,外层是冷却剂中杂质的沉积。来自燃料元件表面附近的Fe_2O_3,可能在堆外沉积时转变成Fe_3O_4,特别是在蒸汽分离处溶解的氧量低时[$(1-3)\times10^2$ppb],更易转变。在 280℃时 BWR 的冷却剂为中性并含有氧,能够溶解几个 ppb 的 Fe 和远小于一个 ppb 的 Co,Cu 和 Cr(铬酸盐)的溶解度相当高。由于^{60}Co的放射性比度高,即使很少量的 Co 也必须引起重视。

可利用各种计算机模型来描述 BWR 中迁移现象(可参考 Comley,1985)。

5.4.4.2 压水堆中水垢迁移

• p. 413 •

上面关于 BWR 水垢迁移的许多规律,同样也适应于 PWR,但有本质差别:PWR 回路是封闭的,没有外来腐蚀产物源;使用的结构材料也有较大的差别,如蒸汽发生器中采用大量的高镍合金制成。一般来说,回路中冷却剂的温度还存在较大差异,PWR 冷却剂回路的温度为 280—320℃,BWR 则为 274—280℃。温度的这种不同,能够决定冷却剂中携带的各种金属的溶解度,以及在堆芯中的沉积潜力。PWR 冷却剂的化学性质也是变化的,由于采用调节硼/锂的相互含量来控制 pH 值,可以使堆芯沉积减至最低。

很明显,PWR 水中腐蚀产物的溶解度是物质迁移的一个重要因数,对减少沉积也是重要的,其后果与反应堆运行人员所受辐射剂量密切相关。大量的理论和实验研究已进行了 25 年多(参看 BNES 关于"核反应堆系统水化学"会议文集)。

大量的研究结果是一致的,堆芯中运行时的 pH 值是一个重要参数,已经发现,碱性增强可以限制堆芯的沉积。除了改变冷却剂化学性质外,其它方法也已经被考虑了。例如:Darras(1980)利用在低含氢量(或者有氧存在)下的氧化还原转变,水热转变,使溶于水的金属以尖晶石形式析出。两种转变可能都会出现局部沸腾现象。另外,反应堆辐照场对新

的腐蚀产物沉积也有影响。例如，在实验室试验时，发现离子辐射和提高 pH 值，Fe 的沉积速率增大(Cohen,1969)。

在反应堆中杂质沉积和迁移的行为很难预测，其原因是不能在反应堆运行期间直接获得代表堆内情况的样品。然而我们完全有理由推断，在满功率运行之前，预先处理一下表面可以在短期内减少放射性的积累，或许长期也有作用。回路材料的不同、设计细节的差别和运行情况都是影响沉积的重要因数。

5.4.4.3 *在重水压水堆中水垢迁移*

在 PWR 中腐蚀产物的产生、释放、迁移等许多方面也适合于重水压水堆。尽管设计的差别非常大，但水垢和放射性却非常相似。

加拿大原子能委员会(AECL)组织了一个广泛的研究计划以支持 CANDU 型反应堆。Le Surf(1978)总结了这项工作的许多内容，将重要的过程归纳如下：

a)堆芯以外的表面腐蚀。

b)腐蚀产物以离子或微粒形式进入到回路冷却剂中。

c)腐蚀产物随冷却剂转移到堆芯，并在堆芯沉积。

d)活化的腐蚀产物从堆芯释放，随冷却剂迁移到堆外。

e)活化的离子与腐蚀表面的离子交换，将放射性传递给它们。

上述过程与 PWR 章节中已讨论过的非常相似，只是冷却剂中没有硼酸的影响。

• p.414 •

为了对所有重要反应堆系统中这种过程的模拟，已进行了大量的研究工作。Comley(1985)总结了这项研究工作，详细描述了各个反应堆冷却剂中杂质沉积和活化水平的观测结果。

值得考虑的是：怎样设计和运行新的电厂才能减少与水垢和回路活化有关的问题。后者尤为重要，因为它与降低运行人员允许剂量有关。应首先考虑的事情是任何结构材料都要排除高钴合金，并要减少材料中钴杂质的含量，这在经济上是可能的。已经知道在运行状态下大量的腐蚀产物会释放，如果在反应堆达到临界之前，去除或限制这种腐蚀产物，将会明显减少活化物质的总量。第三个重要的可能性是在使用前或运行期间对表面进行预处理(改善处理)。例如日本新的 BWR 采用一回路表面预先氧化处理，生成一层老的氧化膜，它的吸钴能力比运行生长的氧化膜要低。在 PWR 的应用中，通过反应堆运行时的加氢处理，能够有利于获得化学还原性的冷却剂，这种方法改进了氧化膜，明显减缓了释放过程。在一些 PWR 中，特别是法国，在回路中需检测和维修的地方，利用电解抛光减少微表面，这样可以降低表面腐蚀速率和减少活化物的滞留。

在已建成的反应堆中，应对 pH 值、硼浓度和锂浓度的作用进行深入研究；高锂浓度(大于 2.2ppm)对 Zircaloy 合金燃料包壳腐蚀和 Inconel-600/690 应力腐蚀开裂的影响也应进行研究。由于水堆占有主要地位，应有一个连续不断的开发计划，以便了解回路中的化学性质和它们引起的后果，特别是关于降低运行人员所受剂量的研究。

5.5 参考文献

Allen, A. O. (1961), *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. New Jersey: Van Nostrand.

Amelinckx, S., Delavignette, P. (1966), *Chemistry and Physics of Carbon 1*, 1.

Arnold, L. (1992), *Windscale 1957, Analysis of a Nuclear Accident*. New York: Macmillan.

Aylemore, D. W., Gregg, S. J., Jepson, W. B. (1960), *J. Nuclear Materials 2*, 169.

Aylemore, D. W., Gregg, S. J., Jepson, W. B. (1961), *J. Nuclear Materials 3*, 190.

Barner, J. O. (1964), *General Atomic Report GA-5123*.

Barnes, R. S. (1961), *United Kingdom Atomic Energy Report*, AERE R3769.

Beaver, W. W., Lillie, D. W. (1960), *Reactor Handbook, Materials*, Chapter 44, 879.

Bell, J. C., Bridge, H., Cottrell, A. H., Greenough, G. B., Simmons, J. H. W., Reynolds, W. N. (1962), *Phil. Trans. Roy. Soc. A254*, 361.

Bennet, M. J., Crick, N. W., Blythe, P. C., Antill, J. E. (1961), *UKAEA Report*, AERE-R3783.

Best, J. G., Stephen, W. J., Wickham, A. J. (1985), *Prog. Nuclear Energy*, Vol. 16, No. 2, 127.

Binkele, L. (1972), *High Temperatures/High Pressures 4*, 401.

Binkele, J. (1978), *Non-Equilibrium Thermodynamics 3*, 257.

Birch, M., Brocklehurst, J. E. (1987), *A review of the behaviour of graphite under the conditions appropriate for protection of the first wall of a fusion reactor*. AEA Report ND-R-1434(S).

Birch, M., Schofield, P., Brocklehurst, J. E., Kelly, B. T., Harper, A. H., Prior, H. (1990), *Extended Abstracts "Carbon" 90*, 242.

Blakslee, O. L., Proctor, D. G., Seldin, E. J., Spence, G. B., Weng, T. J. (1970), *J. Applied Physics 41*, 3373.

Board, J. A., Squires, R. J. (1967), *Proc. Second SCI Conference on Industrial Carbons and Graphites*. London: SCI, p. 289.

Bridge, H., Kelly, B. T., Gray, B. S. (1963a), in: *Proc. Fifth Biennial Conference on Carbon*. Oxford: Pergamon Press, p. 289.

Bridge, H., Kelly, B. T., Gray, B. S., Sorensen, H. (1963b), in: *Proc. Int. Conference Radiation Damage in Reactor Materials*. Vienna: IAEA, p. 531.

Brocklehurst, J. E., Gilchrist, K. E., Kelly, B. T. (1981), in: *Proc. 15th Biennial Conference on Carbon*. Carbon Society, p. 546.

Burns, W. G., Moore, P. B. (1976), *Radiation Effects 30*, 233.

Burns, W. G., Moore, P. B. (1978), *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 2*. London: BNES.

Burns, W. G., Marsh, W. R., Kimber, J. (1980), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report*, AERE-R-9516.

Carniglia, S. C., Hove, J. E. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 165.

Clarke, F. J. P. (1963), in: *Prog. in Nuclear Energy*, Series IV, Vol. 5, p. 221.

Clarke, F. J. P. (1964a), *Acta Met. 12*, 139.

Clarke, F. J. P. (1964b), *J. Nuclear Materials 11*, 117.

Clarke, F. J. P., Williams, J. J. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 143.

Clarke, F. J. P., Tappin, C., Ghosh, T. K. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 125.

Cohen, P. (1969), *Water Coolant Technology of Power Reactors*. New York: AEC Monograph, Gordon and Breach Science Publishers.

Collier, J. G. (1989), in: *Light Water Reactors*, Vol. 1, *Nuclear Power Technology*: Marshal, W. (Ed.). Oxford, p. 208.

Collins, C. G. (1965), *US General Electric Report*, GEMP 106A, 10A, 12A, 14A, 16A, 18A.

Cooper, M. K., Palmer, A. R., Stolarski, G. Z. A. (1963), *J. Nuclear Materials 9*, 320.

Darras, R. (1980), *Chemistry and Radioactive build-up in the primary circuits of PWR plants*, CEA-R-5072.

Dünner, P. (1978), *Interatom Report 54*, 3145.

Dupre, M., Elston, J., Sicard, L. C. R. (1963), *Acad. Sci., Paris 256*, 90.

Ells, C. E., Perryman, E. C. W. (1959), *J. Nuclear Materials 1*, 73.

Elston, J. (1963), *J. Nuclear Materials 8*, 268.

Elston, J., Labbe, C. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 143.

Genthon, J. P. (1976), *IAEA Specialists Meeting on Radiation Damage Units*, Harwell.

Glasstone, S., Edlund, M. C. (1950), *The Elements of Nuclear Reactor Theory*. New York: Macmillan.

Grasshof, P. (1978), *Interatom Report No. 54.3145*.

Gray, B. S., Thorne, R. P. (1968), *J. Brit. Nuclear Eng. Soc. 7*, 91.

Gregg, S. J., Hussey, R. J., Jepson, W. B. (1960), *J. Nuclear Materials 2*, 225.

Gregg, S. J., Hussey, R. J., Jepson, W. B. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 46.

Hammar, L., Rose, R., Allison, G. M. (1965), in: *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, 3rd Geneva Conference*, Vol. 9. United Nations, p. 408.

Heuer, P. M., Stolarski, G. Z. A. (1966), *J. Nuclear Materials 19*, 70.

Hickman, B. S. (1966), in: *Studies in Radiation Effects*, Vol. 1. New York: Gordon and Breach, p. 72.

Hickman, B. S., Pryor, A. W. J. (1963), *J. Nuclear Materials 14*, 1101.

Higgins, J. K., Antill, J. E. (1961), *J. Nuclear Materials 4*, 190.

IAEA Specialist Meeting on Radiation Damage Units for Graphite (1972), Seattle.

Ibe, E., Uchida, S. (1983), *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3*. London: BNES.

Ivars, R., Elkert, J. (1980), in: *Experience of Water*

Chemistry and Radiation Levels in Swedish BWRs, Water Chemistry II. London: BNES, paper 49.

Johnson, P. A. V. (1981), *J. Nuclear Energy 20*, 231.

Kawecki, H. C. (1955), *The Metal Beryllium*. Cleveland: Am. Soc. for Metals, pp. 63–70.

Keilholtz, G. W., Lee, J. E., Moore, R. E. (1964), *J. Nuclear Materials 11*, 235; *J. Nuclear Materials 13*, 87.

Kelly, B. T. (1964), *Phil. Mag. 9*, 721.

Kelly, B. T. (1978), *Prog. Nuclear Energy*, Vol. 2, No. 4, 1.

Kelly, B. T. (1981), *Physics of Graphite*. Applied Science.

Kelly, B. T. (1985), *Prog. Nuclear Energy*, Vol. 16, No. 1, 73.

Kelly, B. T., Brocklehurst, J. E. (1977), in: *Proc. Petten Conference on Irradiation Creep in Nuclear Materials: J. Nuclear Materials 65*, 79.

Kelly, B. T., Brocklehurst, J. E. (1979), in: *Proc. Fifth SCI Conference on Industrial Carbons and Graphites*. London: SCI, p. 892.

Kelly, B. T., Martin, W. H., Nettley, P. T. (1966a), *Phil. Trans. Roy. Soc. A260*, 37.

Kelly, B. T., Martin, W. H., Nettley, P. T. (1966b), *Phil. Trans. Roy. Soc. A260*, 51.

Kelly, B. T., Ashton, B. W., Lind, R., Labaton, V. (1975), in: *Proc. Twelth Biennial Carbon Conference*. American Carbon Society, p. 319.

Kelly, B. T., Brocklehurst, J. E., Martin, W. H., Ashton, B. W. (1976), in: *Proc. Fourth SCI Conference on Industrial Carbons and Graphites*. London: SCI, p. 429.

Kennedy, C. R., Eatherly, W. P. (1981), in: *15th Biennial Carbon Conference*. American Carbon Soc., p. 552.

Kennedy, C. R., Cundy, M., Kleist, G. (1988), *Carbon 88*. Newcastle U.T.: Univ. Press.

Kinchin, G. H., Pease, R. S. (1955), *Rep. on Progress in Physics 18*, 1.

Kingery, W. D. (1960), *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley.

Kretchman, H. F. (1957), *The story of Gilsonite*. American Gilsonite Co.

Law, R. J., Lin, C. C., Cowan, R. (1984), *L. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3*. London: BNES.

Le Surf, J. E. (1978), *Some Aspects of Primary and Secondary Water Chemistry in CANDU Reactors*, AECL-6364.

Linhard, J., Nielsen, V., Scharff, M., Thomsen, P. V. (1963), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, Vol. 33, No. 10.

Lux, I., Pazsit, I. (1981), *Annals of Nuclear Energy 8*, 319.

Mantell, E. (1968), *Carbon and Graphite Handbook*. Interscience.

Martin, W. H., Price, A. M. (1967), *J. Nuclear Energy 21*, 359.

Moore, K. E., Young, W. A. (1968), *J. Nuclear Materials 27*, 316.

Morgan, W. C. (1974), *J. Nuclear Materials 51*, 209.

Nightingale, R. S. (Ed.) (1962), *Nuclear Graphite*. London: Academic Press.

Nolle, H. (1963), *N. Nuclear Materials 14*, 1101.

Norgett, M., Robinson, M., Torrens, I. M. (1975), *Nuclear Eng. and Design 33*, 50.

Paetz, P., Lucke, K. (1972), *J. Nuclear Materials 43*, 13.

Price, R. J. (1974), *Carbon 12*, 159.

Reynolds, W. N., Thrower, P. A. (1965), *Phil. Mag. 12*, 573.

Rhodes, D., Sumerling, R. (1961), *Internal UKAEA Document*.

Rich, J. B., Walters, G. P. (1961), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report*, AERE-R-3684.

Rich, J. B., Redding, G. B., Barnes, R. S. (1959), *J. Nuclear Materials 1*, 96.

Robinson, M. T. (1969), *Nuclear Fusion Reactors*, Culham, p. 364.

Rounthwaite, C., Lyons, G. A., Snowden, R. A. (1967), *Proc. Second SCI Conference, Industrial Carbons and Graphites*. London: SCI.

Roux, A., Richard, M., Eyraud, L., Elston, J. (1964), *Le Jounel de Physique 125*, Supp. 3, p. 51.

Ruland, W. (1968), *Chemistry and Physics of Carbon 4, 1*: Walker, P. L., Jr. (Ed.). New York: Marcel Dekker.

Schwensfeier, C. W. (1955), in: *The Metal Beryllium*. Cleveland: Am. Soc. for Metals, pp. 71–101.

Seldin, E. J., Nezbeda, C. W. (1970), *J. Applied Physics 41*, 3383.

Simmons, J. H. W. (1959), in: *Proc. Third Biennial Carbon Conference*. Oxford: Pergamon Press, p. 559.

Simmons, J. H. W. (1965), *Irradiation Damage in Graphite*. Oxford: Pergamon Press.

Simmons, J. H. W., Reynolds, W. N. (1962); in: *Uranium and Graphite*. Institute of Metals Monograph No. 27, p. 75.

Spence, G. B., Seldin, E. J. (1970), *J. of Applied Physics 41*, 3389.

Summers, L., Walker, D. C. B., Kelly, B. T. (1966), *Phil. Mag. 14*, 317.

Taylor, R., Brown, R., Gilchrist, K., Hall, E., Hodds, A., Morris, F. (1967), *Carbon*, Vol. 5, p. 519.

Taylor, R., Kelly, B. T., Gilchrist, K. E. (1969), *J. Phys. Chem. Solids 30*, 2251.

Thompson, M. W., Wright, S. B. (1965), *J. Nuclear Materials 16*, 146.

Udy, M. C., Boulger, F. W. (1949), *USAEC Report BMI-T-18*. Battelle Memorial Institute.

Ursu, I. (1982), *Physics and Technology of Nuclear Materials*. Oxford: Pergamon Press.

Van Houten, R., Baxter, W. G. (1962), *Trans. Am. Nuclear Soc. 5*, 488.

Vetrano, J. B. (1970), *Nuclear Engineering and Design 14*, 390.

Wickham, A. J. (1989), *Private Communication*.

Wilks, R. S. (1967), *United Kingdom Atomic Energy Authority Report*, AERE-5596.

Wood, C. J. (1987), *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 19, No. 3, p. 241.

Wood, C. J. (1990), *Nuclear Engineering International, Feb. 1990*, p. 30.

Woolaston, H. J., Wilks, J. S. (1964), *J. Nuclear Mate-*

rials 11, 265; *12*, 305.
Wright. S. B. (1962), in: *Radiation Damage in Solids*, Vol. II. Vienna: IAEA, p. 239.
Yoshikawa, H. H. (1964), *Nuclear Sci. Eng. 19*, 461.
Zijp, W. L., Rieffe, H. C. (1972), *Reactor Centrum Nederland Report*, RCN-161.

一般阅读资料

Billington, D. S., Crawford, J. H. (1961), *Radiation Damage in Solids*. London: Oxford University Press.
Chadderton, L. T. (1965), *Radiation Demage in Crystals*. London: Methuen Ltd.
Gittus, J. H. (1978), *Irradiation Damage in Crystalline Solids*. London: Applied Science.
Kelly, B. T. (1966), *Radiation Damage to Solids*. Oxford: Pergamon Press.
Kinchin, G. H., Pease, R. S. (1955), in: *Reports on Progressive Physics*, Vol. XVIII, p. 1.
Thompson, M. W. (1969), *Defects and Radiation Damage in Solids*. Cambridge: Univ. Press.

Graphite

Engle, G. B., Eatherly, W. P. (1972), *High Temperature-High Pressures*, Vol. 4, p. 119.
Le Groupe Francaise d'Etudes des Carbones (1965), *Les Carbones*, Vols. 1 and 2. Paris: Masson et Cie S A.
Kelly, B. T. (1981), *Physics of Graphite*. London: Applied Science Publishers.
Mantell, E. (1968), *Carbon and Graphite Handbook*. New York: Interscience.
Nightingale, R. (Ed.) (1982), *Nuclear Graphite*. London: Academic Press.
Reynolds, W. N. (1966), in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 2: Walker, P. L., Jr. (Eds.). New York: Marcel Dekker, p. 121.
Reynolds, W. N. (1986), *Physical Properties of Graphite*. New York, Amsterdam: Elsevier Press.
Simmons, J. H. W. (1975), *Radiation Damage in Graphite*. Oxford: Pergamon Press.
Ubbelodhe, A. R., Lewis, F. A. (1960), *Graphite and its Crystal Compounds*. Oxford: Univ. Press.

Light and Heavy Water

Allen, A. O. (1961), *The Radiation Chemistry of Water and Aquesus Solution*. New Jersey: Von Nostrand.
Cohen, P. (1969), *Water Coolant Technology of Power Reactors*. New York: AEC Monograph Gordon and Breach Science Publishers.
Comley, G. C. W. (1985), in: *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 16, No. 1, p. 41.
BNES *Water Chemistry Conference No. 1* (1977).
BNES *Water Chemistry Conference No. 2* (1986).
BNES *Water Chemistry Conference No. 5* (1989).

6 液态金属反应堆中包壳和结构钢的辐照性能

Frank A. Garner

Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, U. S. A.

（肖洪　盛钟琦 译　周邦新 校）

目　录

符号与缩语表

A	蠕变模量
B	蠕变速率
B_0	蠕变柔量
C	空洞密度
D	蠕变-肿胀参数
E	能量
J_c	断裂韧性
l	长度
M_s	马氏体转变开始温度
r	空洞平均半径
$\dot{S}$	每 dpa 的瞬时体肿胀率
α	蠕变-肿胀参数
α_v, α_d	分别为空洞和位错的阱强度
ε/σ	每单位应力的有效应变速率
ρ	密度
b. b. c.	体心立方
BOR-60	快堆，前苏联 Melekess
DBTT	延性-脆性转变温度
DFR	快堆，苏格兰 Dounreay
dpa	平均原子离位损伤(displacements per atoms)，除非另有标明指 NRT dpa
dpaF	计算 dpa 的法国模型，100dpaF≈77NRT dpa
EBR-2	实验增殖堆(Experimental Breeder Reactor-2)，美国爱达荷州，Idaho Falls
f. c. c.	面心立方
FFTF	快通量试验装置，美国华盛顿州，Richland
H/2	计算 dpa 的 Half Nilson 模型(Nelson 等，1972)，100H/2≈85NRT dpa
h. c. p.	密排六方
HFIR	高通量同位素堆，美国田纳西州橡树岭的一个轻水堆
HFR	高通量堆，位于荷兰 Petten 的一个轻水堆
JOYO	快堆，日本 Oarai Center
LMFBR	液态金属快增殖堆
LMR	液态金属堆
LMR	轻水堆
MOTA	FFTF 中材料开放试验装置
NRT	计算 dpa 的 Norgett-Robinson-Torrens 模型(Norgett 等，1975)
ORR	橡树岭研究堆，美国田纳西州橡树岭的一个轻水试验堆
PFR	原型快堆，苏格兰 Dounreay
PHENIX	快堆，法国 Marccule

R2	轻水试验堆,瑞典 Studsvik
RAPSODIE	快堆,法国 Cadarache
RBT-6	轻水试验堆,俄国 Dimitrovgrad
RTNS-2	14MeV 旋转靶中子源,美国加利福尼亚州 Livermore
SILOE	轻水试验堆,法国 Cadarache
SIPA	对间隙原子的应力诱发择优吸收,用于辐照蠕变的一个模型
SM-2	轻水试验堆,前苏联 Dimitrovgrad

• p. 422 •

6.1 序　言

本章重点是讨论液态金属反应堆(LMR)中所用结构材料稳定性和性能的影响因素。典型的LMR型反应堆在本卷第11章中讲述。有时这些反应堆也称为液态金属快增殖堆(LMFBR)。"快"堆这个名称是与更为常规的"热"堆相比而言的,意思指控制每种堆型动力学所用的是中子谱的不同部分。这两种堆型的材料问题是完全不同的,但其原因并不在于反应堆谱的细节不同。

作为本章的开头,重要的是认识到与典型的热堆或轻水堆(LWR)相比,从材料中原子的角度看LMR中的结构材料要受到更为严重的积累损伤。典型的LWR堆芯材料及其堆内性能见本卷中由Lemaignan和Motta撰写的关于锆合金的第7章。设计LMR主要是为了将约占天然铀99.3%且不大容易裂变的同位素^{238}U增殖为易裂变的同位素^{239}Pu,两种堆辐照损伤的差别就是其直接结果。

为了最大限度地增殖^{239}Pu就必须使除铀以外元素的非生产性中子俘获减到最少。要实现这个目的所用的一个办法就是避免堆中子的热化,这就要求不采用原子量小的材料如H_2O,D_2O,Be或石墨来作为冷却剂或中子通量的慢化剂。为此具有适中原子量的钠是一种优秀的冷却剂。钠的使用产生了单峰的中子谱,而不是LWR中所特有的双峰中子谱(热中子及快中子峰)。然而,在谱线上LMR中的峰比LWR中的快中子峰要软得多。

成功地达到增殖条件后其结果之一就是燃料的谱平均裂变截面相对于LWR下降了300—400倍。因此,LMR设计中采用了两个并存的办法来达到可与LWR相匹敌的功率密度:一是将裂变丰度提高到20%左右或更高、二是将中子通量提高两个数量级,后者是很重要的。这样对给定的功率密度,LMR结构材料要承受中子轰击损伤作用的速率比LWR高两个数量级,有关LMR和增殖的更详细的内容,读者可参阅Walter和Reynolds(1981)所著的"快增殖反应堆"这本教科书。

• p. 423 •

如同本卷第9章"辐照损伤物理"中所讨论的那样,在这样的条件下会出现一个空前程度的原子离位,以至于最好把这一损伤描述成单个原子离开其点阵位置的平均次数。这一辐照损伤概念称之为平均原子离位(dpa),对于LMR中一些结构部件来说这样的辐照损伤可以超过100dpa*。在这样的轰击及液态金属中运行的温度(250—700℃)下,LMR堆芯中大多数结构材料都处在一种显微组织变化的非平衡状态之中,它在改变相平衡、改变部件尺寸以及引起力学性能变化的能力方面是前所未有的。

还有一些LWR试验堆,其运行时的离位损伤速率与LMR的差别在一个数量级以内。HFIR,HFR和R2堆就是其例。这些装置常被称之为混合谱反应堆。在本章中,特别是牵涉到氦的影响以及低辐照温度下燃料包壳的行为等问题时,一些数据就来自这样的反应堆。

---

* 为计算dpa历史上使用了三种不同的模型。它们是在英国用了多年的Half-Nelson(H/2)模型、法国模型(dpaF)以及最终用作国际标准的NRT模型。在23%的范围内所有模型都是相符的(见符号和缩写目录)。本章中提供了大量数据,每组数据都保留有其原始研究者所用的dpa模型。

本章将集中讨论四个主要现象：相的稳定性、空洞肿胀、辐照蠕变以及中子诱发的力学性能变化。这里不包括裂变产物或者钠对燃料包壳的腐蚀，这部分内容在本卷第3章和第11章中讨论。本章将表明在辐照条件下所有这四种现象都紧密联系在一个明显的辐照诱发共演变过程之中。还将表明在大多数具有工程意义的合金中，空洞肿胀现象最终会成为蠕变行为和力学性能两者决定性的控制因素。由于这个原因，空洞肿胀将是本章最着重强调的内容。

下面的评述并不按照时间顺序，而是根据作者对每类行为当前认识的理解来进行的。还将会表明，尽管有来自辐照环境的困难，已为LMR的安全性和生产运行发展了材料开发及部件使用方面的成功策略。

6.2 反应堆环境的影响

用作液态金属冷却快堆燃料包壳或结构部件的任何一种钢，甚至在无中子辐照的条件下都必须经受住极其严峻并富有挑战性的环境考验。尽管反应堆在开堆及停堆程序中有时利用较低的备用温度，依据特定堆型的不同，其运行时入口温度可从约250℃到约400℃的范围内变动。虽然大多数非燃料部件所达到的最高温度在400—560℃范围内，但一些部件的最高温度范围可高达650—700℃。运行时钢的一些表面上也必须经受住裂变产物的腐蚀作用，而在另一些表面上则必须经受住流动的液态金属冷却剂的腐蚀作用。依据部件的性质和其暴露在介质中的长短不同，作用于部件的应力水平也可能很大。

• p. 424 •

然而重要的是钢必须经受住显微组织连续变化所造成的宏观结果，该变化来自高能中子与原子核碰撞而产生的原子离位。这些中子所具有的能谱取决于反应堆堆型、堆芯的装载、冷却剂和燃料类型。在金属燃料反应堆中平均中子能量为0.8MeV左右，而在混合氧化物燃料反应堆中为0.45—0.55MeV。后一类燃料较低的平均能量反映了氧化物燃料中的氧对中子有较好的慢化能力。在EBR-2的中心这种能谱每10^{22}n • cm^{-2}($E>$ 0.1MeV)约产生5dpa的辐照损伤(图6-1)，而在不同堆芯装载的FFTF中每10^{22}n • cm^{-2}产生的辐照损伤为4.2—4.6dpa(图6-2)。反过来这也相当于数量级为10^{-6}dpa/s的原子离位损伤速率。要注意的是与热堆的情况不同，快堆界用0.1MeV而不是1.0MeV作为定义“快中子”的能量阈值，这反映了快堆谱线较软的本性。在EBR-2堆芯的中心≈87%中子的能量高于0.1MeV，而在FFTF装置堆芯的中心只有≈62%的中子能量高于该值。快堆中能量高于1.0MeV中子的百分数太低了，以至不能恰当地说明其谱线特征，也不允许把它们用到数据的相互关系中。

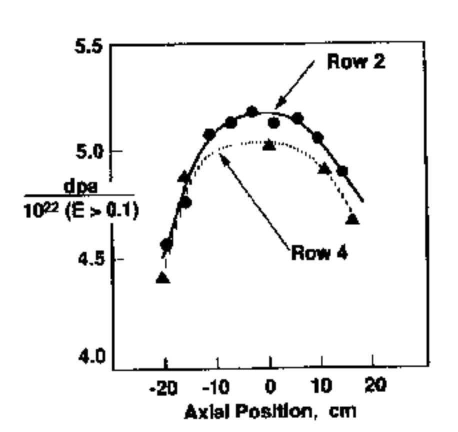


图6-1 金属燃料的EBR-2中作的几个实验所用的离位效率因子(Garner,1985)

• p. 425 •

辐照时这些中子也会在钢中引起嬗变。与其它一些反应堆的情况不同，快堆辐照时产生的固态嬗变产物很少，对显微组织的演变或尺寸及力学性能的变化过程来说一般不大重要(Bates 等，1981c；

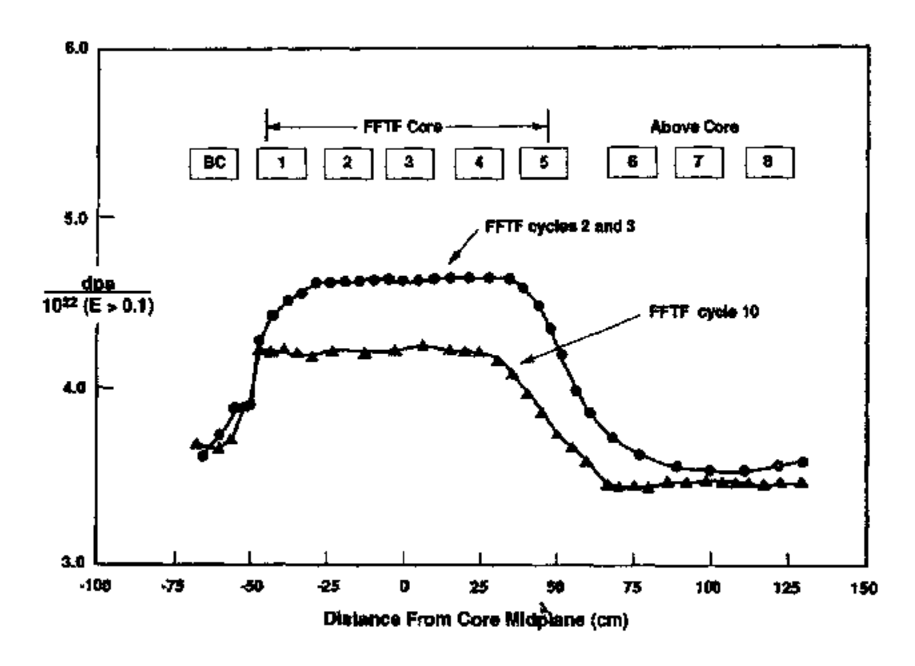


图 6-2 混合氧化物燃料的 FFTF 中作的几个 MOTA 实验的离位效率因子，表明它与不同 MOTA 辐照罐的相关位置(Garner 和 Greenwood，1992)

Mann，1982)。虽然其高能中子较软的本性对此也有所贡献，但这主要还是由于缺少热中子。然而一般认为，嬗变产生的气体元素特别是氦对辐照诱发显微组织的演变起了一些作用(McElroy 和 Farrar，1972；Mansur 和 Grossbeck，1988)。由(n，p)反应还产生较少的氢。氢在钢中的活动性高于氦，这样其量达不到对 LMR 材料显微组织的演变造成明显影响的程度。

尽管一些氦产生于低能中子与大多数钢中存在的少量硼的(n，α)反应，但在辐照初期的主要贡献首先来自与主要合金组元的阈型(n，α)反应。这类反应只发生在较高中子阈能(>6MeV)条件下。图 6-3 表明，镍的(n，α)反应是产生氦的主要来源，所以如图 6-4 所示，对许多商用钢来说，氦的生成率几乎可直接由含镍量作估算。不管钢的成分如何，其它元素对氦的贡献程度都不足以与镍相比。

• p. 426 •

第二种产氦过程也与镍有关，它是通过^{58}Ni(n，γ)^{59}Ni(n，α)^{56}Fe 两步反应来产生氦(De Raedt，1982；Greenwood，1983)。在混合谱堆中这个过程进行得很剧烈。^{59}Ni 不是一个天然存在的同位素，因而这一贡献还包括相对于单步阈型

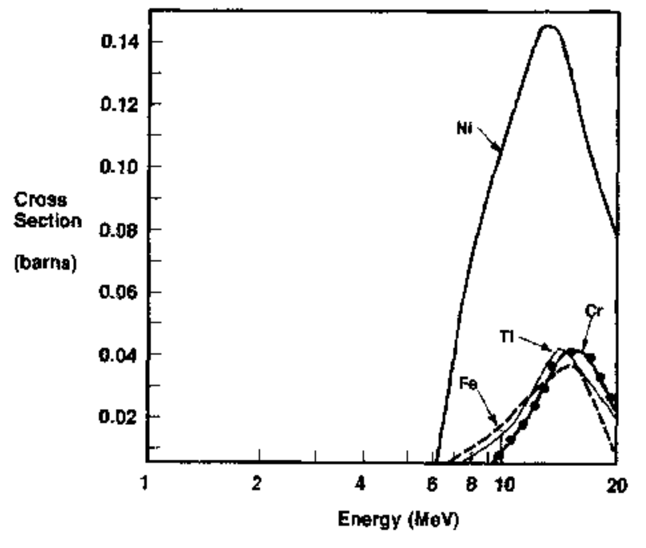


图 6-3 结构钢中常用元素的(n，α)反应截面与中子能量的函数关系(Mansur 和 Grossbeck，1988)

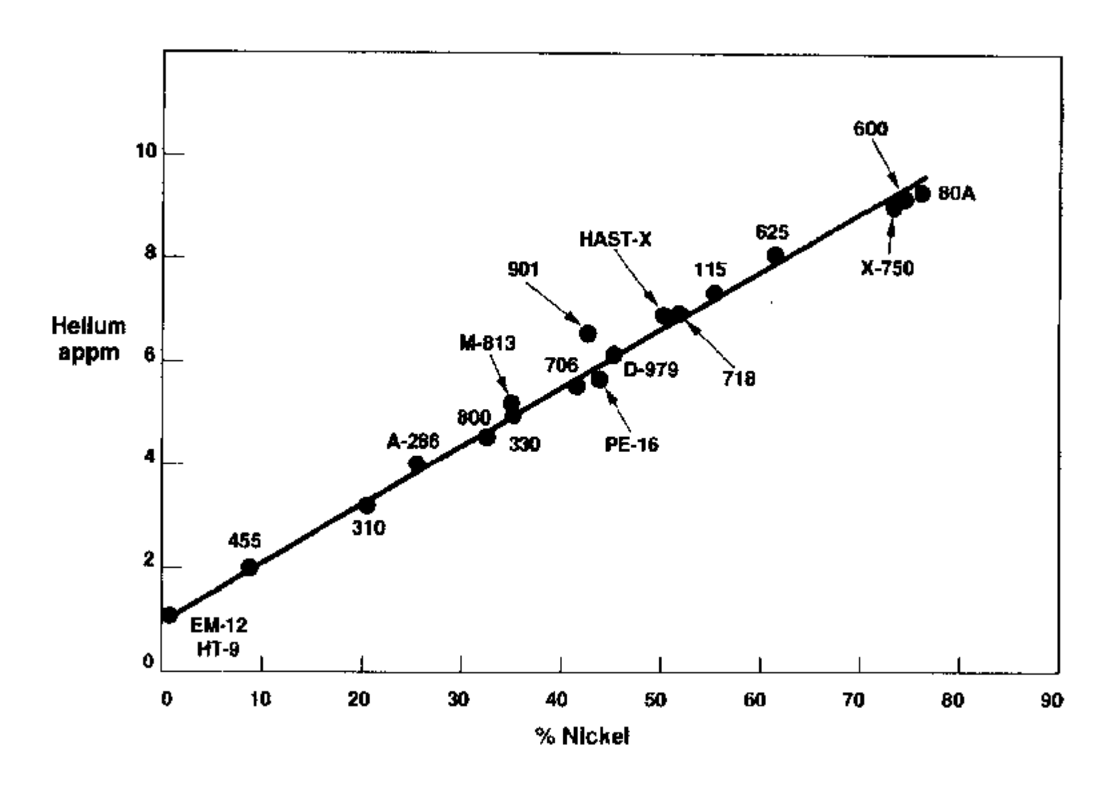


图 6-4 在美国 LMR 材料大纲初期时所作的典型商用结构钢中由阈型(n,α)反应得到的氦浓度预计值，钢在 EBR-2 堆芯中心辐照到 $1\times10^{22}n\cdot cm^{-2}(E>0.1MeV)$或≈5dpa (Lippincott，Powell 和 Garner 在工程开发实验室的未发表计算工作，1974)

(n,α)反应的延迟。因为反应的两步都与随能量减少而使吸收截面增加有关，第二步还在 203eV 处出现共振，LMR 中靠近堆芯边缘及堆芯外处每 dpa 的氦生成率就猛烈增加。新近设计了一些研究来观查氦的作用，在 FFTF 辐照前预先把^{59}Ni 掺杂到一些简单的试验用钢中，目的是避免与^{59}Ni 生成有联系的延迟(Simons 等，1986；Garner 等，1993d)。如图 6-5 所示，预掺杂试样在靠近堆芯边缘及堆芯外处氦生成率的增加即使在较低的 dpa 值时也很明显。然而在无预掺杂典型的快堆辐照条件下，第二种过程为达到并最终超过原来(n,α)过程的贡献只需要几个 dpa。这样在堆芯内外第二种过程的贡献都是主要的，特别是在中子谱线比金属燃料堆芯更软的氧化物燃料堆芯中更是如此。

氦的另一个来源是从燃料包壳内层注入的氦。它又有两个主要部分，其一是燃料中的三裂变反应(两个重裂变碎片加上一个 α 粒子)，其二是充入燃料棒的氦气与中子碰撞产生的氦气反冲(Garner 等，1982)。然而由于辐照时在燃料芯块与包壳之间空隙处重裂变气体的生成，注入氦的这两个来源慢慢减少。这些重裂变气体与高能氦原子相互作用，减少了氦原子的能量，而使之大部分不能到达包壳。虽然近来一些研究将装有燃料的包壳脆化及其瞬态加热试验时行为的主要机理与裂变产物铯和碲相联系起来(Duncan 等，1981；Hamilton 等，1981)，但有的研究认为氦的这一早期来源对其起了作用(Hunter 和 Johnson，1979)。

· p. 427 ·

然而在部件的行为方面，最重要的因素之一是沿部件的横向或纵向存在着重要环境变量的梯度。对确定显微组织和宏观性能的演变来说，已发现温度、中子谱、应力和离位损

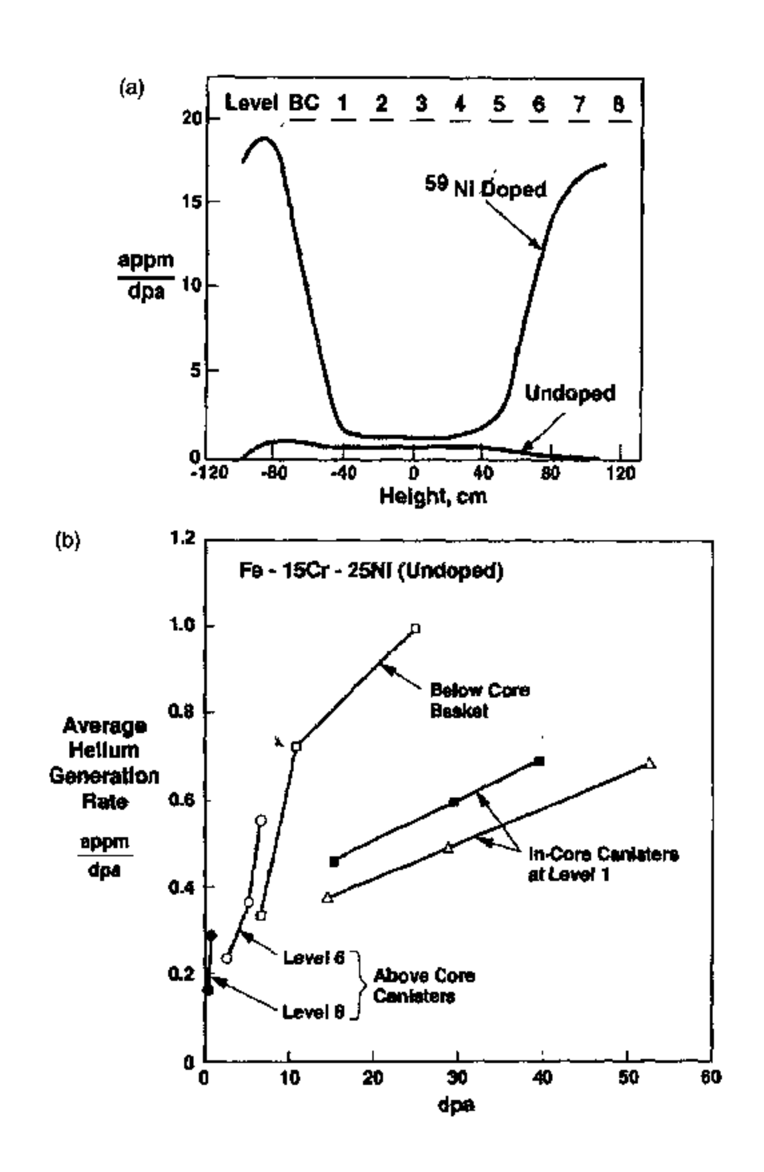


图 6-5 (a)在 FFTF 中辐照两个 MOTA 循环后预掺杂及未预掺杂^{59}Ni 的 Fe-15Cr-45Ni 合金中氦生成率的(appm)/dpa 计算值与堆芯中间平面高度和辐照罐位置的函数关系 (Garner 等,1993d)。(b)Fe-15Cr-45Ni 在 FFTF 中辐照时测得的氦生成率的增加 (Garner 和 Oliver,1993)。罐及篮的位置见图 6-2

伤速率的空间梯度都是非常重要的。这些变量常常与时间有关,有时这些参数的瞬时梯度对部件行为有十分强烈的影响。后面各节中将对两种类型梯度的影响给出例子。

6.3 辐照时的相稳定性

即使在没有中子辐照的情况下,也可以认为结构钢处于亚稳平衡状态。各种相及其分布首先是由成分和热机械处理所决定的,然后还决定于它们具体的工作史,特别是温度和应力状态。由于高温时效,在工作时出现了碳化物、金属间化合物及许多其它相的广泛析出。表 6-1 列出了所报道的奥氏体钢中形成的各种相及其晶体结构。铁素体钢中所形成的相也是同样复杂和多种多样的。除了少数的例外情况外,LMR 的大多数主要部件都是由

奥氏体钢制造的。表 6-2 给出了本章所讨论的钢种的成分。

表 6-1　奥氏体钢中相的晶体结构和成分(Harris,1981)

相	晶体结构	成分
碳化物		
MC	f.c.c.	TiC;NbC
M_7C_3	准六方晶系	Cr_7C_3;$(Fe,Cr)_7C_3$
$M_{23}C_6$	f.c.c.	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$;$(FeCr)_{23}C_6$
M_6C	面心立方金刚石型	$(Cr,Co,Mo,Ni)_6C$;$(Ti,Ni)_6C$;$(Nb,Ni)_6C$
氮化物		
M(C,N)	f.c.c.	Nb(C,N);Ti(C,N)
M_2N	f.c.c.	Cr_2N
碳化硼		
$M_{23}(C,B)_6$	f.c.c.	$(Fe,Cr,Mo)_{23}(C,B)_6$
几何学上的密排相		
γ'	f.c.c.	$Ni_3(Ti,Al)$
γ''	体心四方	Ni_3Nb
δ	正交晶系	Ni_3Nb;Ni_3Ti
β	b.c.c.	Ni(Al,Ti)
拓扑学上的密排相		
σ	体心四方晶系	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
Laves	六角晶系	Fe_2Mo;Fe_2Ti;Fe_2Nb
χ	体心立方	$(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$;$Cr_6Fe_{18}Mo_5$
μ	三角晶系	$(Co,Ti)_7(CrW)_6$
G	面心立方	$(Ti,Zr,V,Nb,Ta,Mn)_6(Ni,Co)_{16}Si_7$
R	六角晶系	Fe-Cr-Mo
其他		
硫化硼	密排六方	$Ti_4S_2C_2$
富铬铁素体(α_1)	b.c.c.	—
α-硫化锰	f.c.c.	MnS

表 6-2　本章所讨论合金的典型成分(wt %)

类型	合金	Fe	Ni	Cr	C	Mo	Mn	Nb	Al	Ti	Si	其它
铁素体型	EM10	bal.	0.18	8.76	0.105	1.05	0.48	—	—	—	0.37	N=0.024
	EM12	bal.	0.12	9.58	0.086	1.91	0.92	0.41	—	—	0.37	V=0.28
	HT9	bal.	0.47	12.0	0.020	1.03	0.50	—	—	—	0.41	W=0.5,V=0.32
	9Cr—1Mo	bal.	0.09	8.61	0.081	0.89	0.37	0.07	—	—	0.11	V=0.21
奥氏体型	AISI310	bal.	19.7	24.7	0.06	0.30	1.52	—	—	—	0.56	Cu=0.33
	RA-330	bal.	36.05	19.1	0.05	—	1.58	—	—	—	1.27	Cu=0.25
	Incoloy 800[a]	bal.	33.7	20.5	0.07	—	0.91	—	0.38	0.44	0.45	Cu=0.54
	AISI 316	bal.	13.7	17.3	0.05	2.26	1.64	—	—	—	0.56	
	M 316	bal.	13.8	17.3	0.05	2.43	1.78	—	—	—	0.53	
	D 9	bal.	15.8	13.7	0.04	1.65	2.03	—	—	0.34	0.80	

续表 6-2

类型	合金	Fe	Ni	Cr	C	Mo	Mn	Nb	Al	Ti	Si	其它
	FV 548	bal.	11.8	16.5	0.11	1.44	1.14	0.92	—	—	0.35	
	AISI 304	bal.	9.35	18.5	0.07	0.02	1.55	—	—	—	0.48	
	AISI 304L	bal.	9.26	18.3	0.03	0.02	1.37	—	—	—	0.62	
	AISI 321	bal.	9.5	17.5	0.11	0.45	0.97	—	—	0.44	0.74	
	AISI 347	bal.	9.1	17.8	0.08	0.49	0.90	1.10	—	0.01	0.65	
	AISI 216	bal.	6.7	20.0	0.07	2.70	8.5	—	—	—	0.32	N=0.16
	PCA	bal.	16.6	14.3	0.05	1.95	1.83	—	0.05	0.31	0.52	
	DIN 1.4970	bal.	15.2	14.9	0.10	1.24	1.75	—	—	0.48	0.40	
	DIN 1.4981	bal.	16.0	15.7	0.06	1.78	1.37	0.72	—	—	0.44	
	DIN 1.4864	bal.	35.0	15.0	0.05	—	1.16	—	—	—	1.56	
	AMCR 0033	bal.	<0.10	10.1	0.11	<0.06	17.3	—	—	—	0.56	N=0.19
沉淀型	A 286	bal.	24.6	14.2	0.05	1.21	1.22	—	0.17	2.20	0.54	V=0.25
强化型	Nimonic PE16[a]	bal.	43.4	16.5	0.08	3.15	0.01	—	1.20	1.27	0.01	B=0.0032
	Inconel 706[a]	bal.	41.5	16.1	0.03	—	0.10	2.95	0.27	1.66	0.01	B=0.006Max
	Inconel X-750[a]	7.81	bal.	15.4	0.045	—	0.09	1.06	0.68	2.45	0.07	
	Inconel 625[a]	4.36	bal.	21.9	0.02	9.17	0.09	3.35	0.29	0.28	0.15	
镍基型	Hastelloy X[a]	18.8	bal.	21.2	0.11	8.84	0.46	—	—	—	0.45	W=0.5,Co=1.96
	Inconel 800	8.03	bal.	15.8	0.08	—	0.24	—	0.18	0.25	0.21	Cu=0.32

[a] Incoloy 和 Inconel 是 International Nickel Company 的注册商标，Nimonic 是英国 Henry Wiggin 和 Co.，U. K. 的注册商标，Hastelloy 是 Cabot Corporation 的注册商标。

然而在任一给定的钢中，相形成的详细过程及动力学常常是相当复杂的，这强烈地取决于许多变量，如原先热机械史，工作史，还有碳、磷、硼等各种微量元素的数量和分布。在有些情况下，相的演变中最初只是某些相如碳化物的形成，然后基体成分因此产生了变化，到一定程度这就足以导致其它相如金属间化合物的形成。在别处已发表了关于 Fe-Ni-Cr 奥氏体钢在核应用方面的物理冶金评述(Harries，1981)。

• p. 430 •

相的演变可以因辐照而大大改变，这包括其动力学及所形成相的本性和平衡状态两个方面(Russell，1984；Nolfi，1983)。所形成相的成分可以与无辐照情况下的不同，还能形成该类钢的平衡相图上没有的新相。在 AISI316 型钢中这些新相或成分变化的相分成了辐照诱发相、辐照变性相及辐照增强相三类(Lee 等人，1981；Yang 等人，1981；Williams，1982；Yang，1987)。这种分类同样也可用于其它钢中所形成的相。Little(1993)已对铁素体—马氏体钢辐照时的相稳定性作过评述。

辐照诱发变化的发生是因为出现了单纯热环境中不会产生的新的驱动力。头一个新的驱动力就是过饱和度非常大的点缺陷的存在，这特别发生在较低辐照温度(250—550℃)的条件下，不仅存在着极高密度的空位，因而与空位有关的正常扩散过程得到了加速，而且还有大量的间隙原子。能够和这两类点缺陷之一相结合的溶质原子倾向于沿着该缺陷任何显微组织诱发的梯度方向流动，这样就提出了一个称为溶质原子拖曳作用的溶质原子偏聚的新机理(Okamoto 和 Rehn，1979)。已经断定这对小尺寸溶质原子与间隙原子的结合来说是特别重要的。

第二个新的驱动力是反 Kirkendall 效应(Marwich 等人，1979)，不同元素因空位交换

产生的扩散率(D_{Fe},D_{Ni},D_{Cr})是不同的,这一差别导致了扩散最慢的那种元素偏聚在阱致空位梯度的底部。图 6-6 说明了这个机理,对于 Fe—Cr—Ni 合金中镍偏聚在所有能使空位湮灭的阱来说这一机理是特别有效的。这样在晶界和其它微观结构阱处产生了富镍壳或富镍环境。这种偏聚的出现是由于元素扩散率的不同,即不管含镍量如何都有 $D_{Cr}>D_{Fe}>D_{Ni}$(Rothman 等,1980;Esmailzadeh 和 Kumar,1985;Esmailzadeh 等,1985;Garner 和 Kumar,1987)。在 Fe—Cr—Mn 钢中因反 Kirkendall 机理而出现偏聚的元素是铁,这时锰是扩散最快的元素(McCarthy 和 Garner,1988)。

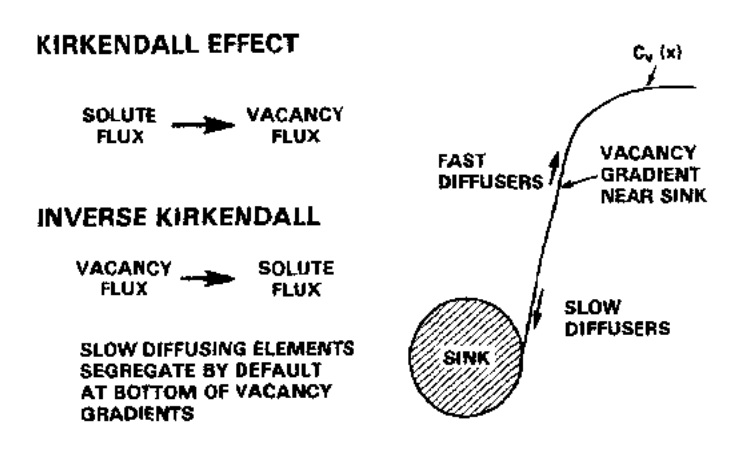


图 6-6　反 Kirkendall 效应偏聚机理的示意图

• p. 431 •

这两种驱动力的共同作用就出现了第三种驱动力,它发生在只是辐照环境下才产生的微观结构阱处。这些阱是 Frank 间隙原子环、氦泡和可从它发展起来的空洞。常常观察到沉淀形成于这些辐照诱发阱并与之共演变。于是这些阱就参与了沉淀的演变过程,从而影响了基体显微化学的演变(Maziasz 和 Braski,1984;Maziasz 等,1984;Mansur,1986)。

当作用于间隙原子与小尺寸硅原子间的溶质原子拖曳机理上叠加了因反 Kirkendall 机理产生的镍的偏聚时,就常常形成富镍和硅的相(如 γ′ 和 G 相),尽管在热力学上这些相在许多钢中是不能形成的。这也迫使其它一些在无辐照条件下的正常稳定相因辐照而富含这两种元素。

• p. 432 •

富镍和硅相的形成不仅影响了辐照钢的力学性能,而且看来镍和硅(以及少数其它元素)从基体的析出还是典型商用钢中空洞肿胀及加速辐照蠕变开始出现时间的主要决定因素(Garner,1981a,1984;Garner 和 Wolfer,1981,1984;Porter 和 Wood,1979;Porter,1984)。图 6-7 说明了这点,由图可见对应于较小的温度差异,在 AISI 316 燃料棒管中空洞肿胀和 γ′(Ni_3Si)的形成却都由可以忽略的数量而增加到很大的值(Brager 和 Garner,1978)。镍和硅因沉淀而从基体迁出对空位有效扩散率产生了很大的影响,这就强烈地影响了空洞的形核(Garner 和 Wolfer,1981;Garner 和 Kumar,1987)。业已表明就单个原子来说,磷对空位有效扩散率的影响还要大(Garner 和 Kumar,1987)。

通常认为一些相如磷化物和 TiC 对阻止硅化镍型相的演变是有利的,特别当它们以极小尺寸析出时更是这样(Lee 和 Mansur,1986;Lee 等人,1984;Masiasz,1984)。图 6-8 就是磷化物沉淀对延迟肿胀影响的一个例子。然而已经表明偏聚过程会引起这些相的溶解

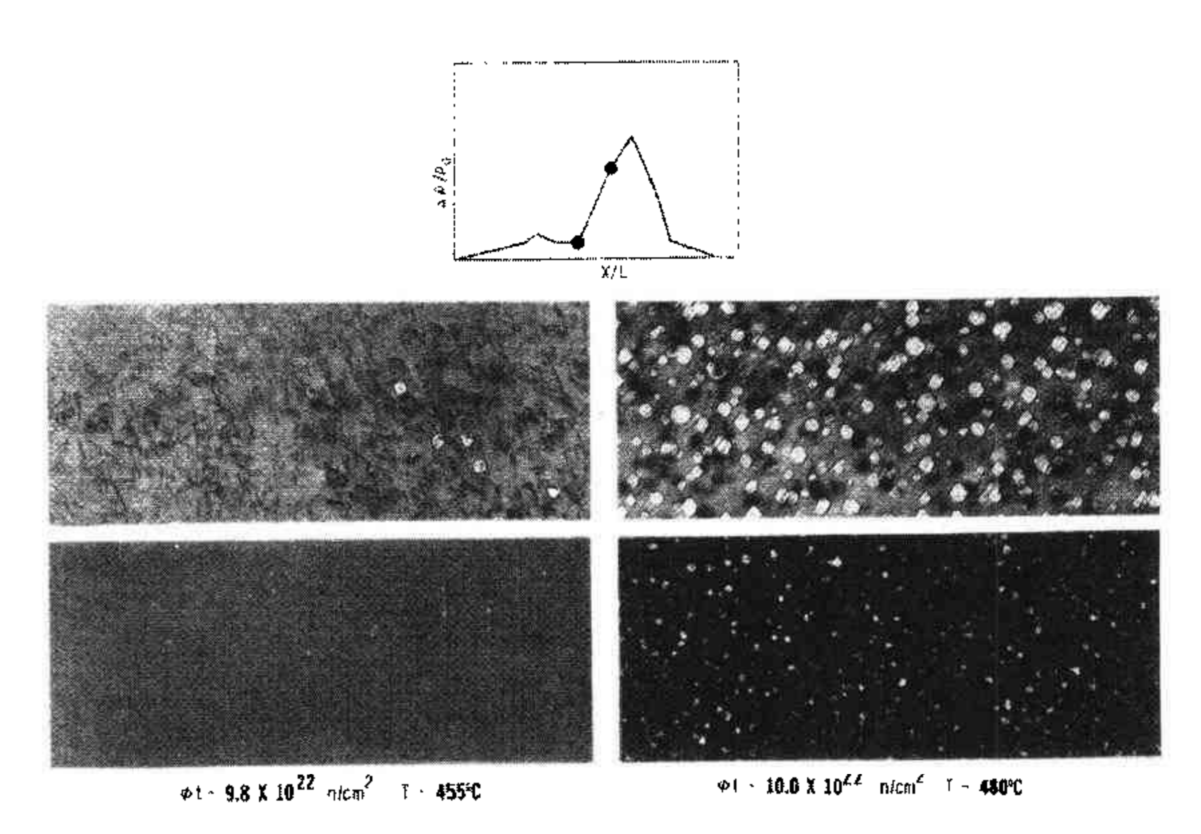


图 6-7　在 EBR-2 中辐照的 PNL-11-9R 燃料棒的 20%冷加工 AISI 316 包壳中所观察到的空洞(明场象)和 γ′沉淀(暗场象)的相互联系的形成过程。最上面图中的密度变化曲线表明肿胀随位置的不同而发生剧烈的变化(Brager 和 Garner,1978)

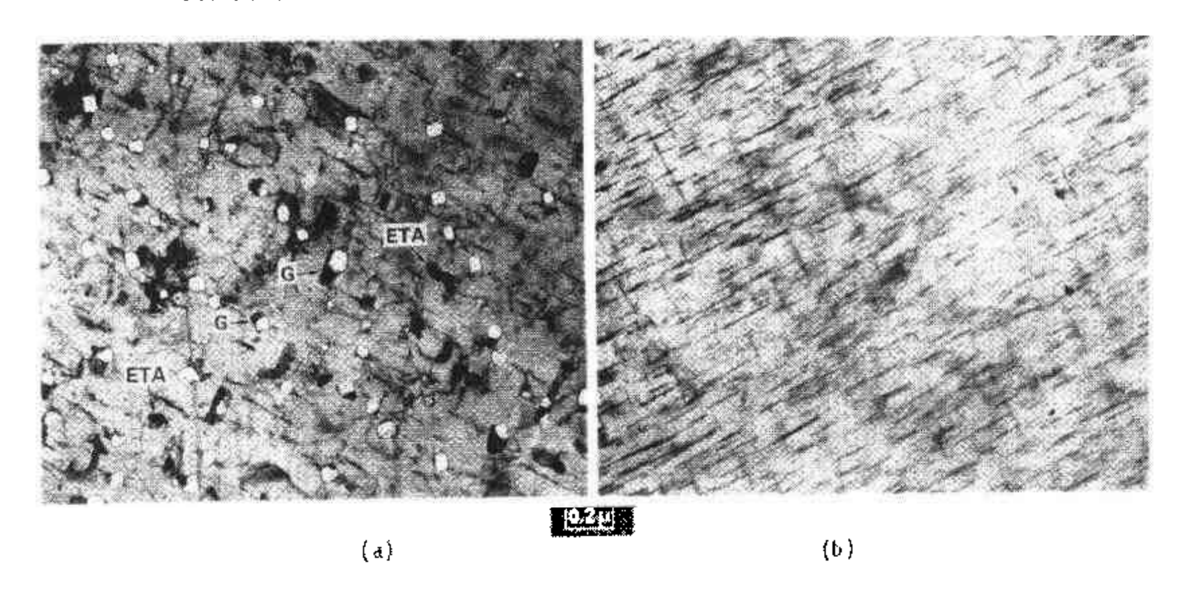


图 6-8　退火 AISI 316 不锈钢在 EBR-2 中 600℃下辐照到 7×10^{22}n · cm^{-2}(E>0.1MeV)时含磷量对沉淀形成和空洞长大的影响。(a)0.04wt%P;(b)0.08wt%P(Garner 和 Brager,1985a)

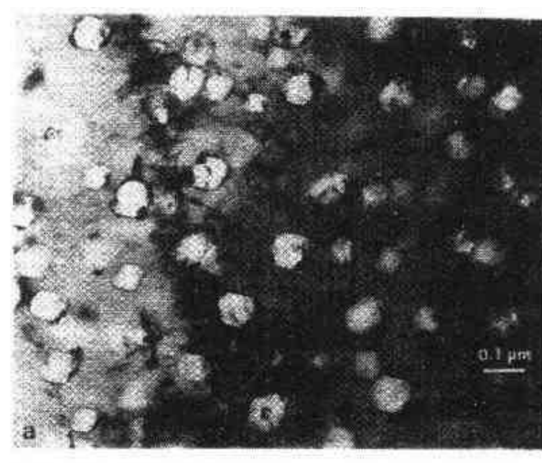
而以富镍和硅的相来取代它们,最终就胜过了这些相的影响(Lee 等, 1984;Thomas, 1982;Itoh 等,1987)。从这一点上说,空洞的形核和长大几乎总是被加速的。Shibahara 等(1993)指出,由于引起磷化物溶解所需的中子辐照时间的增加而使肿胀孕育期延长了。已

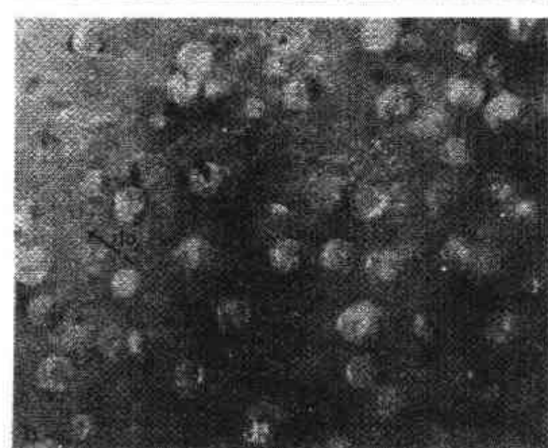
表明了加钛能保留更为稳定的磷化物。包括 Shibahara 在内的一些研究者认为磷化物的作用是能俘获亚临界气泡中的氦，而不是将其作用集中在延缓合金基体显微化学过程的演变上。

一般而言，在决定典型 LMR 用钢的肿胀和蠕变行为时，看来镍、硅、磷、钛和碳是五种最重要的元素，它们都积极地参与了沉淀相的形成。后三种元素的影响看来主要(不是全部)是对热稳定相的。这些相在较高温度下十分重要，而硅化镍型相在较低温度下十分重要。这一温度范围的差别将会大大地影响空洞的形成，从而观察到沿反应堆部件长度方向上肿胀不同的分布。

• p. 433 •

各种辐照诱发的微观结构阱，特别是空洞，逐渐在显微组织中占据统治地位时，这里就产生了辐照诱发的镍的偏聚和铬的贫化，由此就出现了另外一类的后期相变。如图 6-9 所示(Porter，1979)，当含有 9.3%Ni 的 AISI304L 不锈钢在 EBR-2 中≈500℃辐照时，空洞表面的镍偏聚使基体中的镍大量减少，以致于基体几乎完全转变成铁素体，只是在空洞的周围保留了壳层状的奥氏体。含有≈12%Ni 的 AISI316 不锈钢通常可以阻碍这一过程，但当钢中所加的硅含量高于平均水平时，硅化镍以及空洞富镍外壳在辐照时的共同形成也引起了基体中类似的 $\gamma \to \alpha$ 相变(Brager 和 Garner，1981；Williams 等，1987)。时效时易于产生这一相变的一些试验用钢中，辐照可显著地强化这种过程(Bullough 等，1987)。





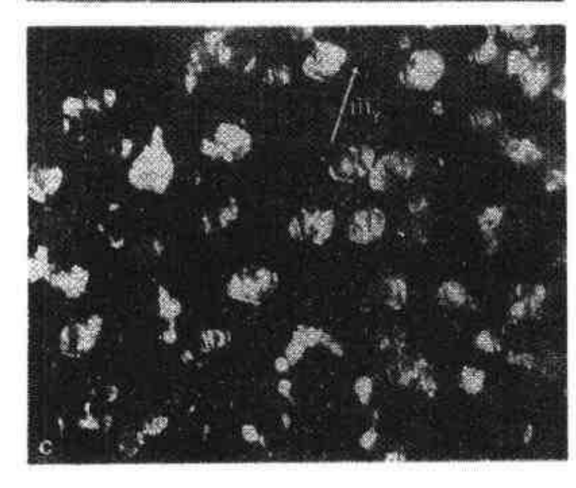


图 6-9　固溶退火 304L 在 EBR-2 中经≈500℃辐照，(a)电镜明场像；(b)用 110-α 衍射斑作的暗场像；(c)空洞周围奥氏体壳的暗场像(Porter，1979)

然而在肿胀和严重偏聚还远未出现时所形成的铁磁相数量很少，尺寸也很小。磁性测量表明，各种奥氏体钢在中子辐照时逐渐形成了很小的磁性中心(Baron 等，1974；Stanley 和 Garr，1975；Stanley 和 Hendrickson，1979；Stanley，1979)。用电镜观察确定了 321 型不锈钢中这些磁性中心是铁素体。这些沉淀看来是因微观结构阱处的少量偏聚、形核和长大而形成的，并不是马氏体相变的结果。

也发现了铁素体的形成对于温度、dpa 值和合金成分是敏感的，特别是钼、钛及碳。

如同 6.6.1 节要讨论的那样，大多数相变会产生可测量的宏观应变和密度变化。对肿胀和蠕变数据的解释以及一些结构部件的早期行为来说，这些应变都有很大的影响。

6.4 辐照时位错的演变

• p. 434 •

位错的可动性和对其可动性的阻力决定了金属力学性能的主要特点。位错不仅在热蠕变中是重要的，而且还被认为是辐照蠕变和空洞肿胀的主要决定因素（Brailsford 和 Bullough，1973；Matthews 和 Finnis，1984；Wolfer，1984）。

当与等通量的间隙原子和空位流相遇时，位错对间隙原子的吸收能力要略强一点，这也称之为位错的“择优作用”，通常认为蠕变和肿胀的基本驱动力是与此有关的（Wolfer 和 Ashkin，1975）。还认为择优作用项对应力的敏感性是辐照蠕变产生的根源。因为位错也是点缺陷的阱，并由此在其附近产生点缺陷梯度，所以它们也参与辐照诱发偏聚的过程（Garner，1981a）。这样它们参与沉淀的形成和合金基体显微化学的演变。图 6-10 就是 γ′ 在 Frank 间隙原子环上形成的一个例子。因为辐照诱发相常在位错环上形成，所以像 γ′ 这样的相表现出其尺寸和密度对辐照温度的依赖关系，且与 Frank 环的同一关系差不多，这是并不奇怪的。

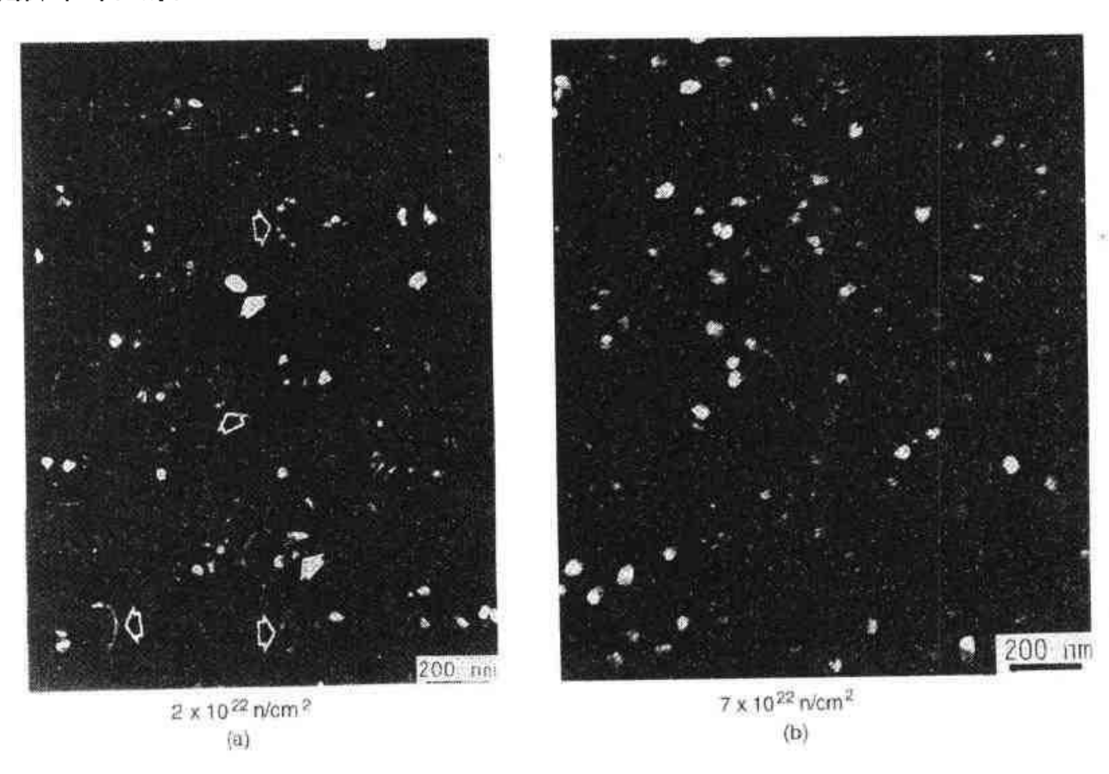


图 6-10　在 EBR-2 中 482℃下辐照时硅改性 AISI 316 不锈钢中形成的 γ′ 暗场像；(a)在 Frank 位错环的边缘开始形成并向其内长大；(b)在合并成一个较致密的三维形状的粒子后（Lee 橡树岭国家实验室）

· p. 435 ·

钢与钢之间位错密度的差异非常大，其主要的决定因素是初始冷加工量、固溶强化以及沉淀的类型和密度。在冷加工钢中通常有明显的织构，它对应于冷加工压延过程的类型所特有的位错分布。在较大的结构部件中通常存在有效冷加工量和织构的空间梯度。与冷加工和织构有关的是内应力中的能量积累(Challenger 和 Lauritzen，1975；Bates 等，1981b)。在热驱动过程和辐照作用过程，包括热蠕变和辐照蠕变、沉淀及相变的参与方面，这一能量都是起作用的。施加外应力和提高温度有助于这种能量的释放(Garner 等，1993c)。

典型退火奥氏体不锈钢的位错密度为 $10^8 cm^{-2}$ 数量级，而冷加工材料的位错密度在 10^{11}—$10^{12} cm^{-2}$ 范围内。然而这一初始位错密度在辐照时未能保持不变。位错显微组织有朝着与初始状态无关的饱和或准稳定状态演变的趋势。在很多简单的 f. c. c. 金属(Al，Cu，Ni)、Fe-Cr-Ni 试验用奥氏体合金和在商用不锈钢中都观察到了这个趋势(Garner，1993)。该过程包括由辐照增强的位错网组元的攀移和滑移，相反符号位错的湮灭，以及 Frank 间隙原子环的形核、长大和塌陷，于是形成了新的位错网线长度(Garner 和 Wolfer，1982a，b；Stoller，1990)。施加应力也对该过程产生强烈的影响。外应力最显著的影响是位错和位错环结构的发展，其 Burgers 矢量分布上的各向异性程度很高(Garner 等，1979；Gelles 等，1981；Garner 和 Gelles，1988；Gelles，1993)。关于应力对显微组织演变、肿胀，特别是辐照蠕变的影响将在下面更详细地讨论。

对不锈钢已测得中子辐照诱发位错网的饱和密度为 $6\pm3\times10^{10} cm^{-2}$，这与初始状态、温度、离位速率、He/dpa 比率和大多数其它重要的变量关系不大。这一饱和过程包括冷加工钢位错密度减少一个数量级以及退火钢密度类似的或更大的增加(Brager 等，1977；Azam 等，1979)，见图 6-11 和图 6-12。从图 6-12 中的数据得出的体平均位错密度的分散程度大大低于显微观察得到的测量值。因此位错密度对其它变量的依赖关系就比较容易观察到。图 6-13 到 6-15 给出了用显微观察测定的典型密度。其分散度不仅代表了冷加工金属中位错组织的局部不均匀性，也反映了用显微观察准确测量位错密度的难度。

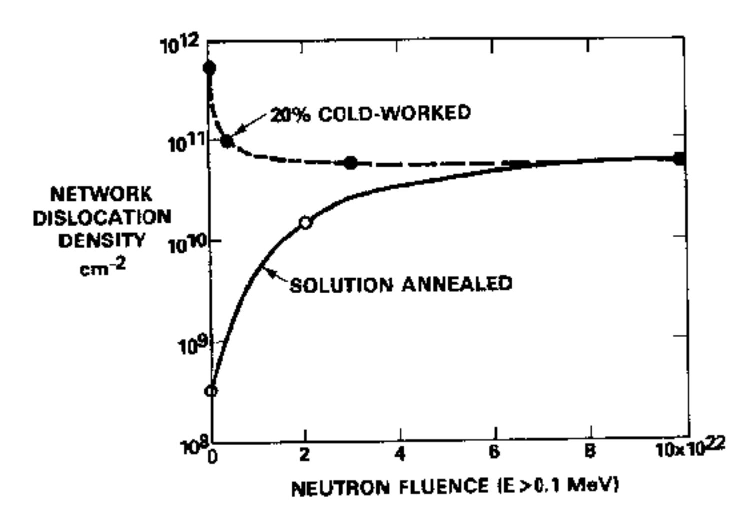


图 6-11 在 EBR-2 中 500℃下辐照后 20%冷加工和退火的 AISI 316 中位错网密度的饱和(Brager 等，1977)

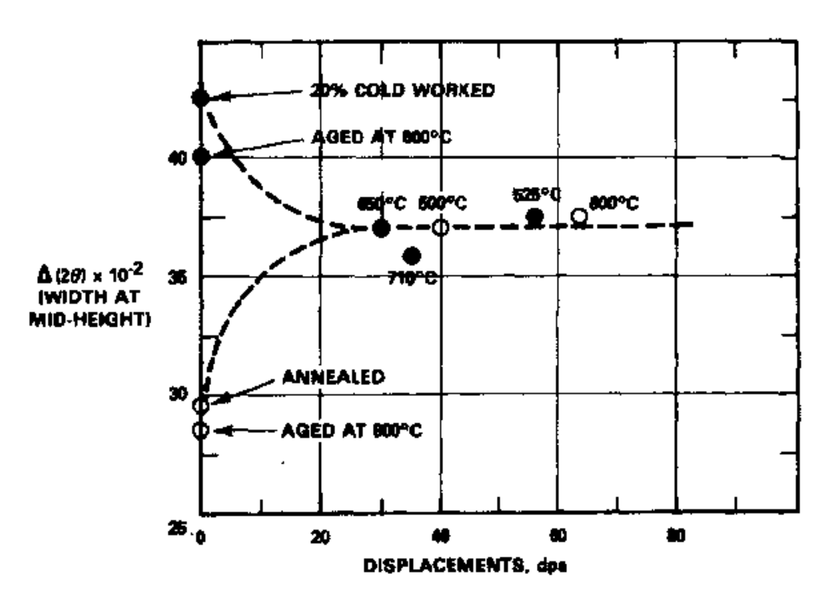


图 6-12　在 RAPSODIE 堆中辐照后 AISI 316 的位错密度与初始状态及温度无关，由奥氏体(311)反射的 X 衍射线宽化所测得(Azam 等,1979)

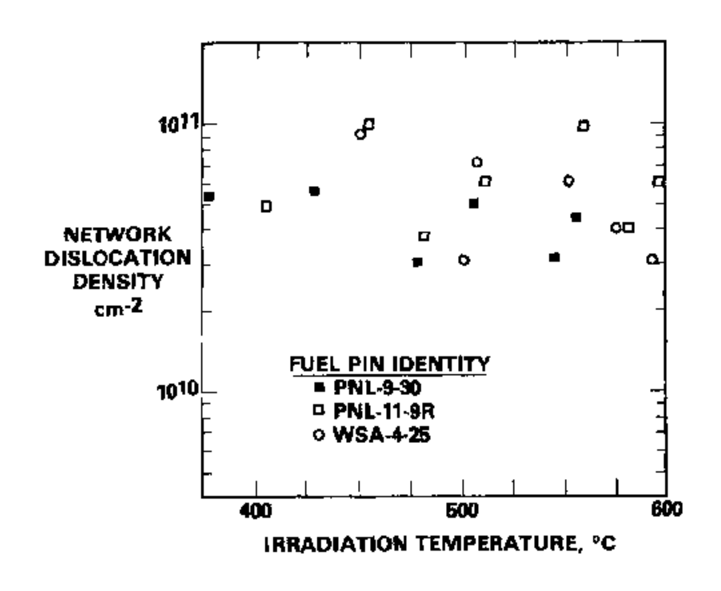


图 6-13　在 EBR-2 中辐照到 20—50dpa(NRT)后三根 20%冷加工 AISI 316 燃料棒包壳中的位错网密度，由显微观察测得(Brager 等,1977)

• p. 437 •

有一种观念认为中子辐照诱发位错网的饱和密度与温度有点关系，或者甚至认为温度的影响很大，这种看法很流行但却是不正确的(Stoller,1990;Lucas,1993)。这种观念的产生主要是由于英国早期发表的论文中倾向于模糊报道总位错密度，而未对其加以如此详细的说明所致。这些数据包括了位错网和位错环两者的线长度。在发表图 6-15 中所示的第一组数据时(Bramman 等,1977)，只是将它们称之为“线位错密度”。认为位错的线长度强烈依赖于温度的另一个原因是由于早期发表的论文中固溶退火钢所用的中子注量数据比较低(Barton 等,1977)。退火钢，特别是在较高的温度情况下，并未达到饱和状态。Barton 等和 Bramman 等的数据汇集了其他研究者的大部分数据。

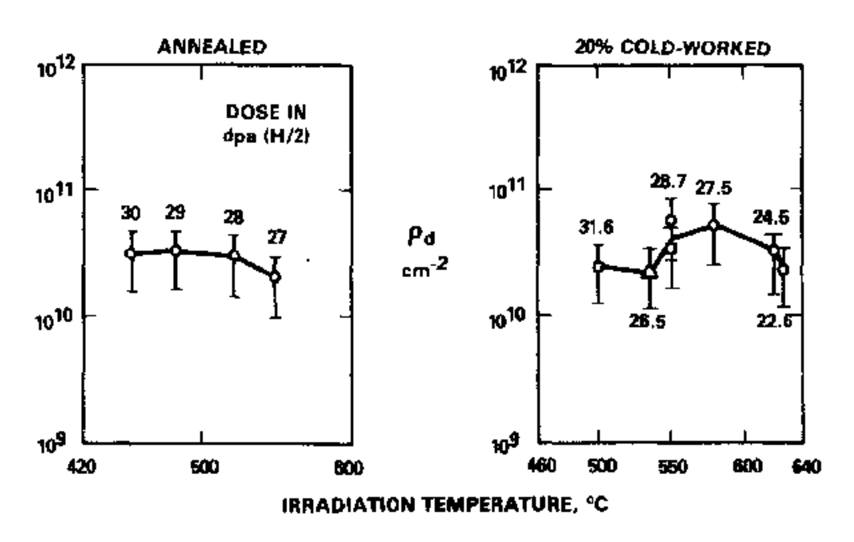


图 6-14　在 DFR 中辐照后两根 M316 燃料棒包壳中的位错网密度，由显微观察测得(Brown 和 Linekar，1974)

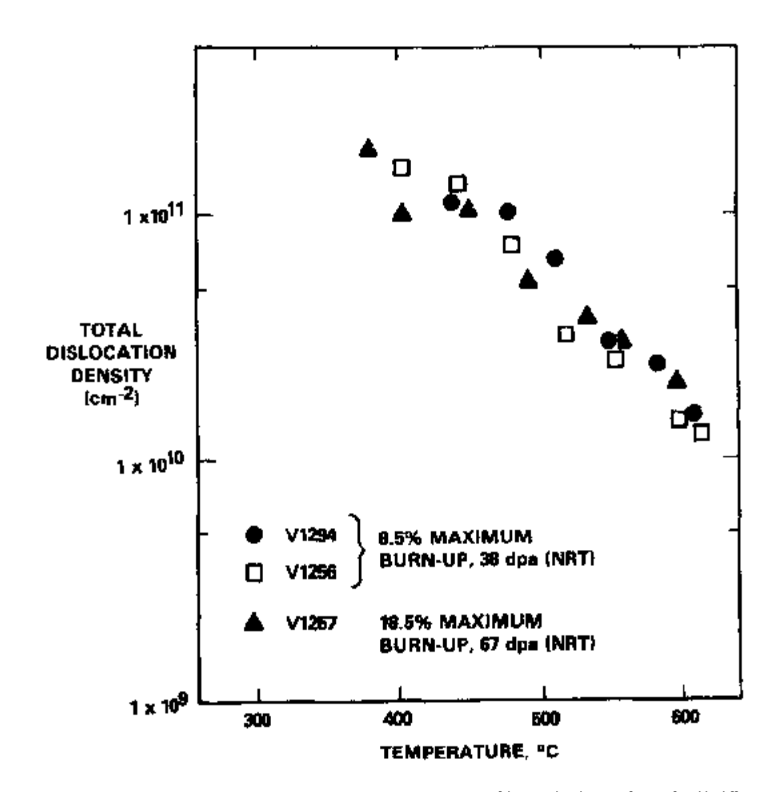


图 6-15　在 DFR 中辐照的三根 M316 燃料棒包壳中观察到的位错网和位错环的总密度(Brown 和 Fulton，1979；Brown 等，1983)

· p. 438 ·

位错环的密度和与之有关的其线长度强烈地取决于辐照温度，如图 6-16 所示，所以正是位错环的线长度解释了常归因于位错网组元对温度明显而强烈的依赖关系。图 6-15 和 6-16 的数据表明 Frank 位错环也能接近饱和或准稳定状态，因为在位错网密度达到其最终状态后，位错环的密度或尺寸分布就没有明显的不同了。这并不是说准稳定状态指的是位错环停止长大了，或者位错的运动变少了。在达到准稳定状态后两个过程还继续进行

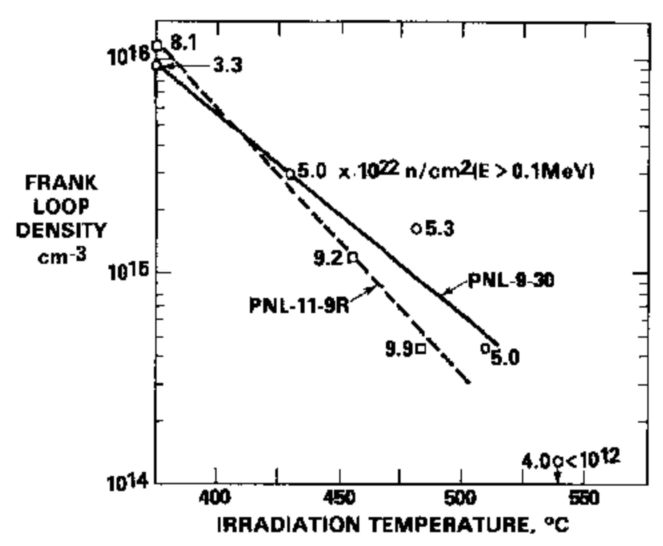


图 6-16 在 EBR-2 中辐照的两根 20%冷加工 AISI 316 燃料棒包壳中观察到的 Frank 位错环的密度(Brager 等,1977)

下去,在其参与肿胀和蠕变过程的同时,位错不断形成和湮没,而其线长度保持在饱和水平上。

6.5 瞬态和稳态行为

在空洞形核开始前明显有三种独立但又相互联系的演变出现。它们是氦的积聚、位错的演变和与析出有关的合金基体显微化学的演变。当空洞形核和长大开始时,这就导致了各种演变过程之间复杂得多的附加相互作用。

无论如何描述辐照时这些不同显微组织组元间相互关系的复杂性都不会夸大其词。图 6-17 所示的一个例子表明,甚至在空洞开始成为主要的显微组织组元之前,显微组织演变的瞬态区中已经出现了明显的相互作用。利用辐照了的 Nimonic PE16 合金中单个螺旋位错的三个成像条件,Yang(1982)表明了(a)由于对间隙原子纯吸附作用,螺旋位错在螺旋线上的攀移,(b)由于其攀移时 γ′ 是在螺旋线路径上形成的,形成的沉淀为阿基米德螺旋形,和(c)氦气汇集于位错上的气泡内。当气泡变得大到位错拖曳不住和开始使位错的攀移减缓时,位错就与之分离了。这就把形成了一条螺旋线的气泡留在更大的螺旋线形位错之内了,然后位错又开始汇集氦气而形成新的氦泡。这一过程在 PE16 合金中特别容易看到,这首先是因为螺旋位错在该合金中攀移较慢,其次高的含镍量(≈44%)产生了相当多的氦。

· p. 439 ·

如同别处详述的那样(Garner,1993;Lucas,1993),辐照 f. c. c. 金属和合金中显微组织演变的控制因素是每个显微组织组元(包括空洞)向饱和程度的演变趋势,饱和程度取决于辐照条件而与材料的初始状态无关。然而向饱和程度接近的速率变化很大,它反映了材料的初始状态以及辐照与工作环境两者对瞬态区的强烈影响。对商用不锈钢来说显微化学演变一般要比位错的演变过程慢得多,且其可变性和对材料及辐照变量的依赖性也最大。

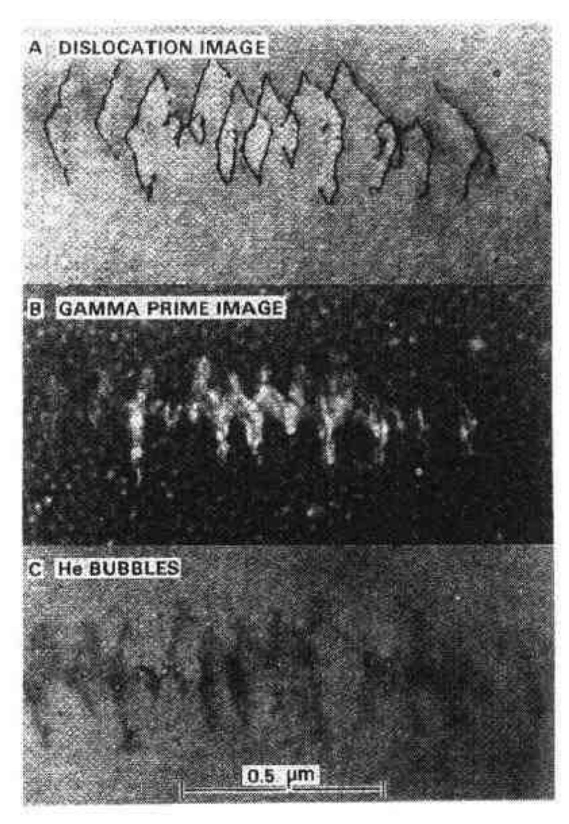


图 6-17 在 EBR-2 中 650℃下辐照到 6×10^{22}n · cm^{-2}(E>0.1MeV)的固溶退火 Nimonic PE16 中攀移的螺旋位错路径上氦泡和 γ′的形成(Yang,1982)

对应于这些同时发生的显微组织和显微化学的演变,肿胀率、辐照蠕变和力学性能变化都呈现出瞬态和准稳态区,它们可以与一个或多个显微组织组元的瞬态和饱和态行为有关。这一微观行为与其宏观反映间的关系将出现在下面的每一节。如本章最后部分所述,有一些后期效应,其作用是改变材料性能的一些饱和程度。其产生原因主要是肿胀程度很高时空洞对改变其它显微组织组元的演变和相互作用上的支配性影响。

6.6 辐照钢的尺寸稳定性

6.6.1 沉淀和位错演变所引起的应变

从后面的几节会看到,有时,特别是在中子辐照水平较低时,由于所观察到组件尺寸的净减小而使蠕变及肿胀数据的分析复杂化了。这种负应变或称"收缩"必定是由于在恒定体积条件下材料的重新分布,或者是由于体密度的改变。后一类改变产生于从一个相转变为另一相时元素偏克分子体积的差异。

· p. 440 ·

在 DFR 中辐照的无应力的 M316 和 Nimonic PE16 中观察到了恒定体积条件下的质量重新分布(Watkin 和 Standring,1974),所用的圆柱形试样取自旋锻棒材并有不同的热机械史。在所有试样中,平均直径 0.1%的增大补偿了平均长度 0.2%的减少,这与钢的种类、热处理或冷加工量无关。如图 6-18 所示,这种尺寸变化看来也与同时出现的空洞长大

无关。Watkin 和 Standring 推断，这一现象与内应力的去除没有联系，而是由于位错在择优而非紊乱方向上的辐照诱发攀移。据认为这一择优攀移是与旋锻过程中产生的位错各向异性分布或织构相联系的。当时还未讨论质量重新分布与相变有关的可能性。

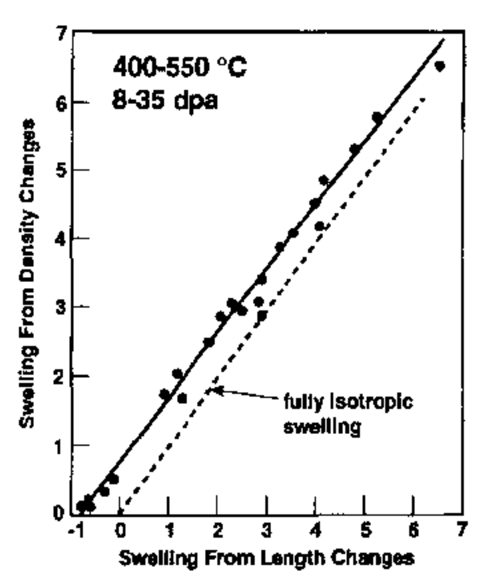


图 6-18 体积不变条件下与 M316 长度减少同时发生的各向同性肿胀 (Watkin 和 Standring, 1974)

有大量数据表明，未辐照的 316 型不锈钢中由热时效而出现了体密度的改变。业已表明，密度变化的一个主要原因是相稳定性的复杂结果，它与含碳量、钼和铬对碳固溶度的影响、各种相的热力学稳定性以及各种沉淀反应的动力学有关(Weiss 和 Stickler，1970；Lai 等，1981，1983；Sasmal，1981；Anantatmula，1984)。Spitznagel 和 Stickler(1971)指出，316 不锈钢中与时间有关的体密度变化可能与碳化物、χ、σ 及 Laves 相在长时间高温条件下析出和溶解的相继反应有关。发现了与时间有关的密度变化细节对成分和初始显微组织两者敏感。这一结论也为 Straalsund 和 Paxton(1972)及 Bates 等(1973)对 316 不锈钢的研究结果所支持。

· p. 441 ·

影响致密化及与之有关的收缩过程的另一个因素是冷加工所引起密度下降的恢复。Straalsund 和 Paxton(1972)表明，316 不锈钢中变形引起的密度改变不仅取决于冷加工量，还与变形的方式有关。定内径拉拔法制造的管材包含了拉伸变形，与压缩型的旋锻工艺制造的棒相比其密度下降要多一倍。Garafalo 和 Wriedt(1962)把这一差异归因于拉伸下形成了微裂纹。如图 6-19 所示，由变形引起的所有不同程度的密度改变在恒温下的很短时间内(<40h)都恢复了，但为恢复沉淀所引起的改变需要的时间就长得多。

· p. 442 ·

由于所观察的致密化及与之相联系的收缩看来敏感于所处温度下的时间、初始显微组织和成分(特别是含碳量)，可能还受到辐照场存在的影响，Straalsund 及其同事们(1973)提供了一个最好的数据库以用于燃料棒的分析。该工作中各炉次的管材在 EBR-2 中辐照到注量为 $1\times10^{22}n\cdot cm^{-2}$数量级($E>0.1MeV$)。还进行了热控制试样的堆外退火。他们发现长度变化($\Delta l/l_0$)测量值在平均值上下波动范围很大，但是名义上类似的各种钢之间平均长度变化是相同的。他们还发现在热环境或辐照环境中密度的变化($\Delta\rho/\rho_0$)都略受温度的影响。如图 6-20 所示，热控制试样及辐照试样在≈1000h 时都有了同一数量的密度变化。看来致密化也是各向异性的，这使得长度的减少比预期值$\frac{1}{3}\Delta\rho/\rho_0$略大($\Delta l/l_0\approx1.5\Delta\rho/3\rho_0$)。据认为这一各向异性是碳化物在已知有明显织构的位错网上沉淀的结果。最后一点，6000h 所观察到的密度变化并不比 1000h 的大多少，这意味着致密化过程的饱和。

Bates(1975)指出，含碳量微小的波动对退火 316 不锈钢的净致密化有极大的影响，

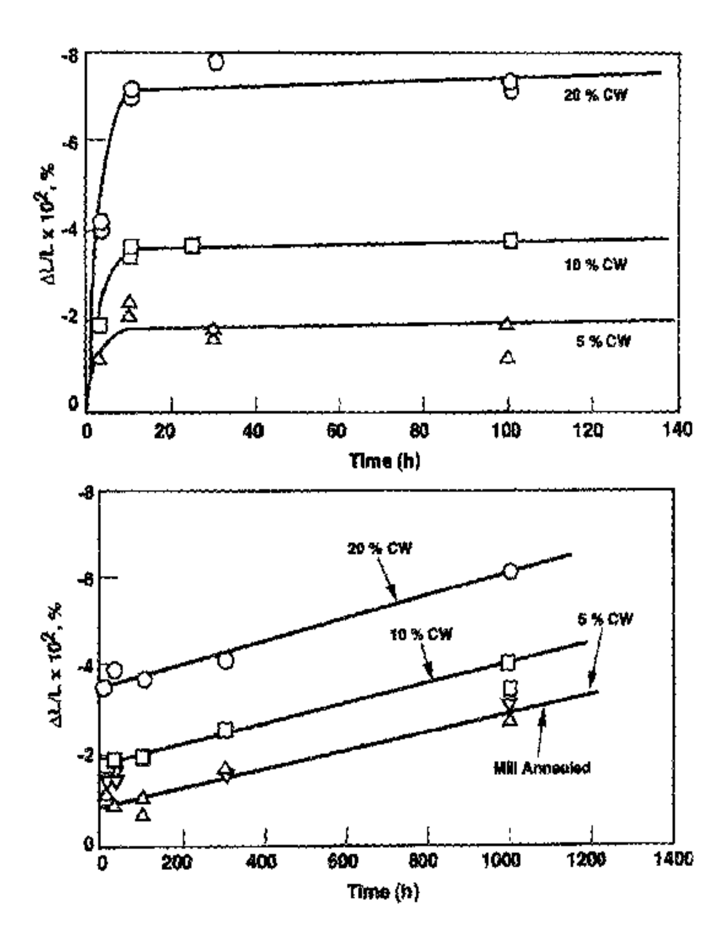


图 6-19　不同冷加工量及不同生产技术的 316 不锈钢在 648℃时效时所观察到的长度变化。上图数据是对定内径拉拔法生产的管材的；下图数据是对旋锻管材的(Straalsund 和 Paxton，1972)

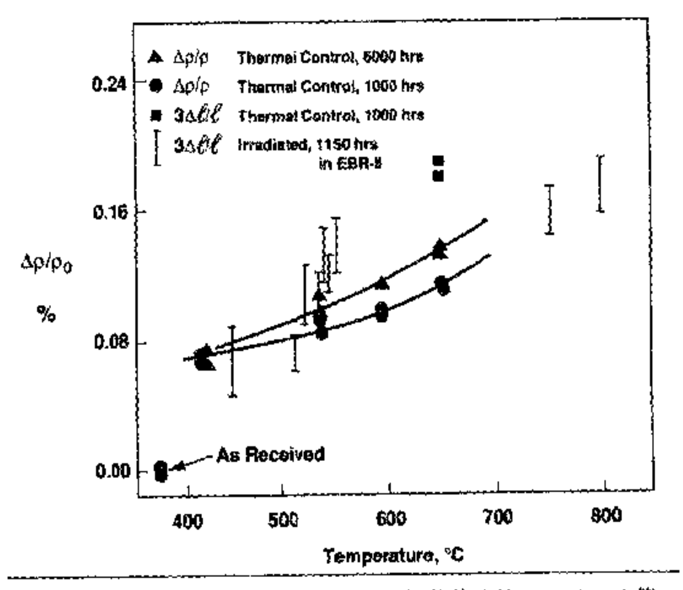


图 6-20　辐照及未辐照 20%冷加工 316 不锈钢的热收缩(Straalsund 等，1972)

而其它元素影响很小。基于这些不同的数据组，Garner 及其同事们(1978)对 20%冷加工 316 不锈钢的致密化诱发应变提出了一个相互关系，并用经 EBR-2 中较低中子注量辐照的管材产生的尺寸变化测量值对其作了检验，结果符合很好。这个相互关系反映了各种实验观察的主要特点，即反映了与冷加工量、含碳量、辐照温度以及应变分布的各向异性的依赖关系。Bates 及其同事们(1981b)后来在高得多的注量下对退火及冷加工 316 不锈钢包壳进行了类似但更详细的研究。他们指出，在有应力及无应力两种情况下都确实出现了长度的各向异性变化，冷加工材料尤为明显。他们也明确地表明该变化的发生是包壳的明显织构所致。

然而如同前述，碳化物致密化顺序领先于金属间相如 σ、χ 和 Laves 相的缓慢演变。这些相的形成使奥氏体晶格产生了净膨胀，体积变化为 2%—3%。Puigh 等人(1984)表明，在冷加工 AISI 316 中不仅这些应变的分布有严重的各向异性，而且在压力管热时效时其数值竟可产生蠕变第三阶段开始的假象。然而当沉淀过程完成时，应变速率又回到热蠕变典型的第二阶段。如同 Puigh 等(1984)所述，已知金属间相的形成敏感于应力、微量杂质元素、冷加工和辐照。像前面讨论过的那样，辐照也能改变这些相的成分和形成速率。

• p. 443 •

金属间相形成对溶质浓度及环境条件微小差别的敏感性可以导致部件行为极大而意外的差别。在研究燃料棒包壳中观察到的破坏原因时，Hales(1978)指出在称为 FFTF Core 1 的一炉 20%冷加工 316 钢中有大量的金属间相出现在整个燃料棒的周线上。由称之为 T 炉批的钢制成的名义上相同的一对燃料棒形成的金属间相非常少，在包壳内部及棒朝向堆芯中心的一侧所形成的量较多，这与此处温度较高是一致的。Hales 对这些钢所作的堆外时效研究表明，σ 相开始形成时间的差别(图 6-21)仅仅是由“混入”元素量的微小不同所引起的。后来 Karnesky(1980)描述了典型的 20%冷加工 316 燃料棒包壳中 σ 相形成的转变动力学，指出了晶界是铬扩散的短路途径，从而使得 σ 相在三晶界交汇点形成。Hales(1978)已经查明这些沉淀就是包壳破坏的裂纹源。

然而名义上类似的炉号中最终形成的 σ 和其它金属间化合物的总量变化并不很大。沉淀的开始析出看来和相应的肿胀开始出现有关，据认为这点是很重要的。Garner(1981b)表明，对这两炉钢施加应力也会使金属间相加速形成。如同下面所述，应力是另一个影响肿胀开始的变量，至少部分是由于它影响了沉淀的演变。

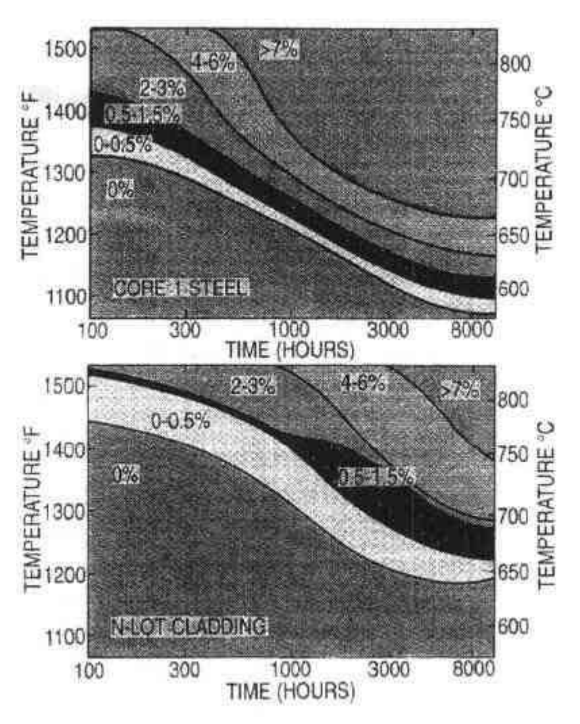


图 6-21　两种名义上相同的 AISI 316 钢热时效时所观察到的第二相沉淀动力学(Hales，1978)

和硅化镍的形成相联系的与相有关的应变更难观察，原因是它们常与空洞肿胀的开始一起出现。然而从尺寸变化数据与密度变化数据的比较可以推断出这样应变

的存在,这在稍后一节中将会讲到。

尽管本节所讨论的各种应变可能看来都很小,但在一根燃料棒或套管上的总应变会是相当大的。这能导致一些长部件在其寿期之初就得承受意外的负荷。如同本章后面还会多次说明的那样,由尺寸变化测定而得到的蠕变和肿胀数据的分析也因此复杂化了。

退火状态下的沉淀强化合金(这时大部分溶质原子仍留在固溶体中),在辐照下引起与沉淀有关的那类应变将不包含在本章中。像PE16或Inconel 706这样的γ'强化合金,因在堆中出现沉淀其密度能增加几个百分点(Garner和Gells,1990)。这一现象在实验研究中已经观察到了,但由于沉淀过程常常在制造及使用前就完成了,它和堆中的实际部件并无关联。然而高含镍量的商用钢甚至这样还能出现点阵常数的明显下降,这是由于热诱发的有序—无序转变所致(Marucco和Nath,1983)。

6.6.2 空洞肿胀所产生的应变:综述

Cawthorne和Fulton(1967)发现了316燃料棒包壳中因空穴的广泛形成而出现了空洞肿胀,这个发现对LMR有极大影响。所测定的空洞体积实在太大了,这不可能只是氦泡聚集的结果;于是就把这些空穴称之为"空洞"。如果肿胀没有在相当低的程度上出现饱和,它就会成为限制LMR部件寿期的主要因素,这点很快就变得十分明显了。最初曾希望肿胀本身能自我限制,但随着各种中子或带电粒子辐照研究所用的dpa越来越高,瞬时肿胀率和肿胀量也越来越大(见图6-22),这一希望就渐渐地破灭了。曾希望一些奥氏体合金中观察到的高肿胀率最终能得到抑制,早期在一些简单的f.c.c.金属中也确实观察到了肿胀的饱和(见Garner的评述,1993),这使得上述希望维持了一段时间。

尽管空洞肿胀的早期在某种程度上为应变诱发的致密化所掩盖,只能把它看成棒直径的少量畸变,但在空隙程度很高以致于在显微组织中占统治地位(图6-23)时,肿胀就

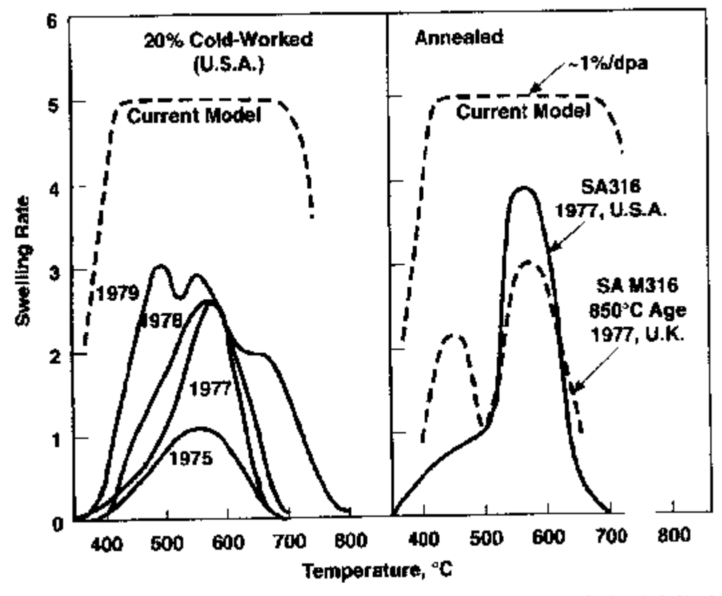


图6-22 随时间的推移美国LMR材料大纲对AISI 316肿胀预计的演变,反映了随着数据可用于逐渐增大的肿胀量,预计值有增加的趋势(Garner,未发表工作)。肿胀率的单位是$\%/10^{22}\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}(E>0.1\text{MeV})$

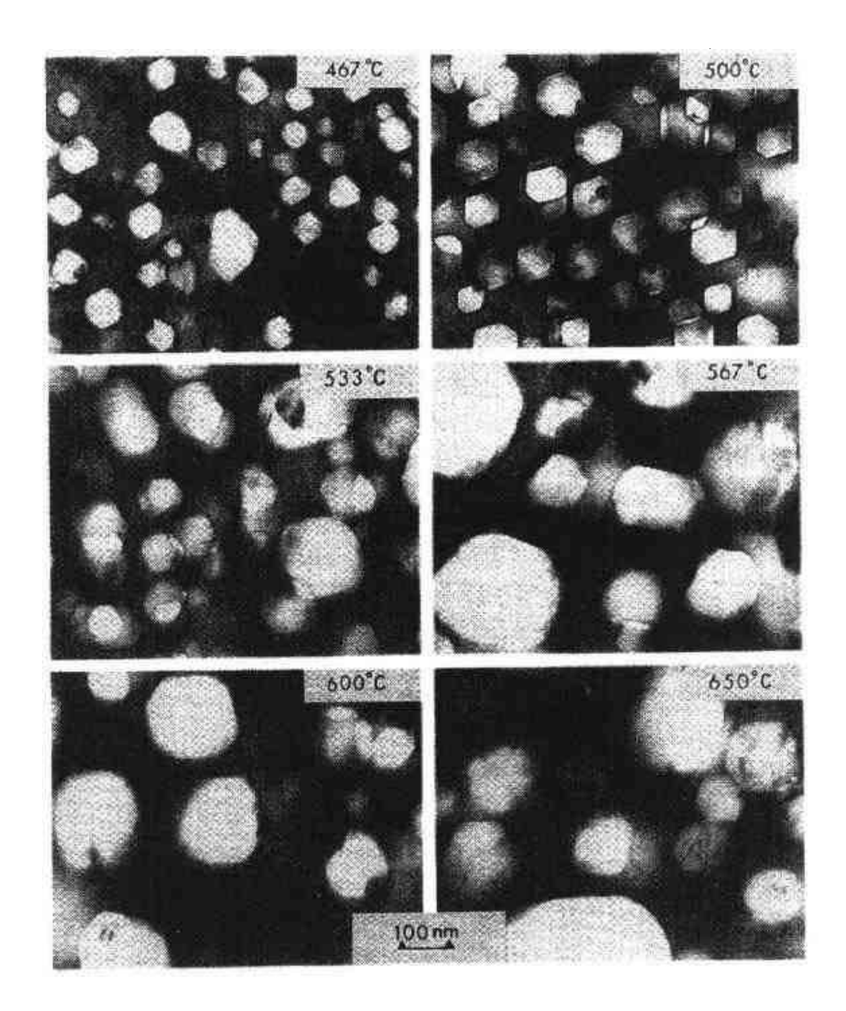


图 6-23 首炉 CN-13 的 20%冷加工 AISI 316 在 FFTF 中辐照到≈1.4×10^{23}n·cm^{-2}(E>0.1MeV)或≈70dpa 时所观察到的空洞肿胀对温度的依赖关系(西屋 Hanford 公司,Yang)

变得明显得多了,其宏观结果用肉眼就能很容易看到(图 6-24)。目前报道的中子辐照下 AISI 316 最高肿胀记录是在 EBR-2 中 510℃下辐照后达到了≈88%(Garner 和 Gelles,1990)。次高记录也是在 EBR-2 中观察到的,在那里 Hastelloy X 合金 540℃下辐照后达到了 80%(Gelles,1984)。所报道的 AISI 316(或任何金属)的最大肿胀量是≈260%,这是 625℃下 140keV 质子辐照时所达到的(Kumar 和 Garner,1983)。后一实验也提供了带电粒子引起肿胀饱和仅有的清楚例子,它不是模拟过程的某种人为产物。当然这样大的肿胀量只有学术意义,不可能用于工程设计。

由于空洞肿胀现象对于 LMR 以及以后聚变堆成功运行的重要性,它在所有辐照损伤现象中无疑是研究得最多的,关于这个课题已发表了数千篇科学和工程方面的论文。许多早期研究采用了带电粒子模拟技术,其离位损伤速率比模拟反应堆环境的条件要高出四个数量级。当溶质偏聚过程直接涉及到空洞肿胀或者至少与之同时发生这一点变得很明显时,也采用模拟技术来研究溶质偏聚。

· p. 446 ·

尽管采用带电粒子的模拟研究对发现很多参与显微组织演变的变量是非常有用的,但也导致或支持了有关肿胀敏感参数的一些早期错误观念。其中一些错误观念,例如电子

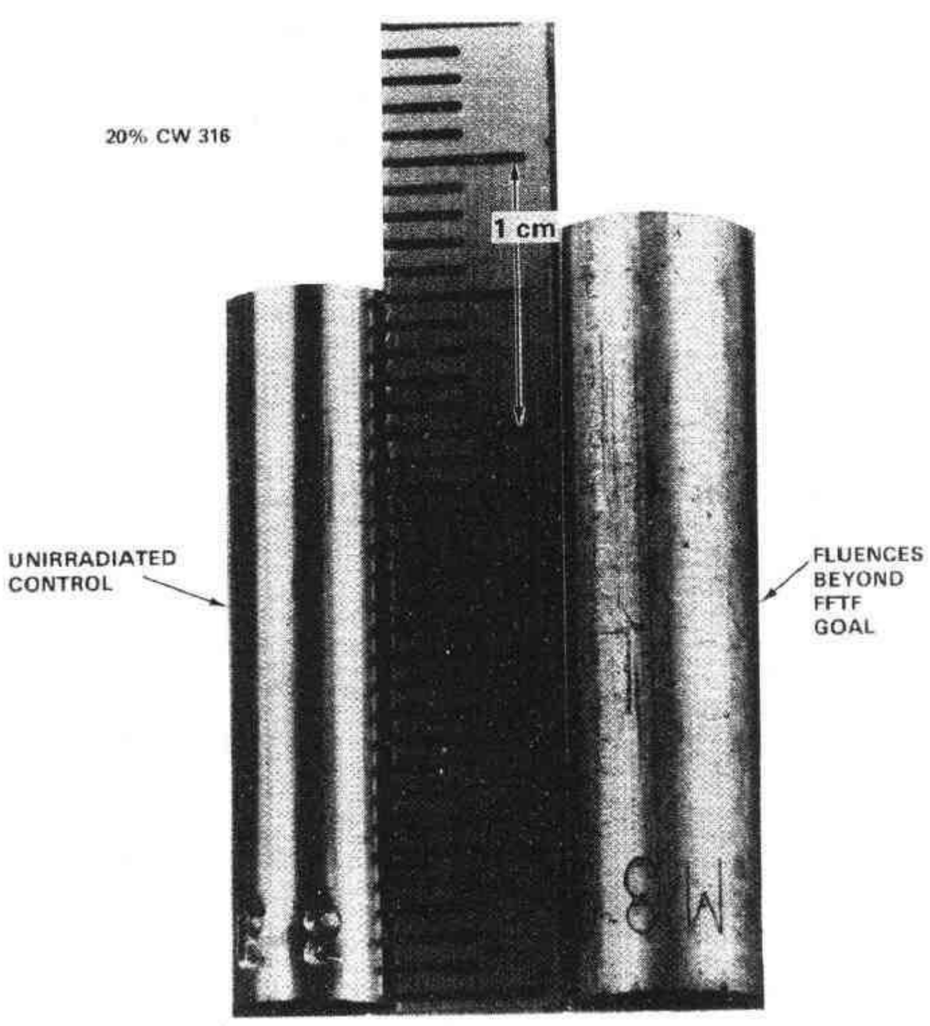


图 6-24　未装燃料的 20%冷加工 AISI 316 包壳管，在 EBR-2 中 510℃下辐照到 $\approx 1.5\times10^{23}\mathrm{n}\cdot\mathrm{cm}^{-2}(E>0.1\mathrm{MeV})$或≈75dpa，其肿胀(线肿胀≈10%，体肿胀 ≈33%)显而易见(Straalsund 等，1982)。注意，无直接约束下辐照时保持了全部相对比例

辐照时观察到的肿胀饱和趋势(Laidler 和 Mastel，1972)，很快就放弃了。虽然大多数电子辐照实验在肿胀量超过 20%—30%以前就结束了，当建立了体表征厚度准则(Garner 和 Thomas，1973)和阐明了空洞一表面相互作用(Laidler 等，1976)以后，肿胀就不饱和了。

• p. 447 •

带电粒子模拟实验的主要问题在于加速的离位速率的获得，不可避免地牺牲了以后发现是对肿胀有强烈影响的其它一些参数。所牺牲的一些参数称之为"不规则变量"(Garner 和 Laidler，1976；Garner 等，1977)，其影响本身成了一个独立的研究领域。

历时最久的早期错误观念列举如下：

(1)利用描述点缺陷流向各种微观结构阱并为之吸收的准稳态"速率理论"，可以把肿胀定义为显微组织与点缺陷的相互作用。这些理论的本质主要是物理面不是化学的(Harkness 和 Li，1971；Wiedersich，1972；Brailsford 和 Bullough，1972；Mansur，1978；Mansur 和 Yoo，1979)。后来归因子显微化学及形核控制过程的肿胀差异在那时认为是非常易变的稳态肿胀率的表征。

(2)认为稳态肿胀率表现的是一种强烈取决于初始位错密度(冷加工量)、温度、特别是离位速率、还有应力和其它变量的一种行为。

(3)用成分变化或热机械处理可以降低最大肿胀率和改变其对温度的依赖关系,从而控制肿胀率。

(4)决定空洞形核和长大的最重要因素是氦的积聚及氧、氮等残余气体的偏聚。

对不锈钢而言,后来证明这些观念基本上或至少部分是不正确的。由于在更具代表性的辐照及材料条件下进行的许多反应堆研究而提出了一个更为正确的观念,但未涉及到受许多取决于时间变量作用的燃料棒。Garner 在 1984 年首先评述了一个完全不同模型给出的新观念。发现大多数参数的肿胀敏感性只表现在空洞形核阶段及其以前瞬态区期间。稳态肿胀区对这些变量的大多数是极不敏感的,在很宽的辐照温度范围内,大多数 Fe-Cr-Ni(Garner,1984;Garnerh 和 Gelles,1990)及 Fe-Cr-Mn(Garner 等,1987a;Garner 和 McCarthy,1990)奥氏体合金的肿胀率都是≈1%/dpa。尽管发现了奥氏体合金的瞬态区对冶金因素十分敏感,但在 LMR 所用的大部分温度范围内最终都必然会有 1%/dpa 这样一个很高的肿胀率。

尽管对简单的 Fe-Cr-Ni 试验用奥氏体合金辐照诱发肿胀行为的认识上已取得了一些重大进展(Garner 和 Wolfer,1984;Garner 和 Brager,1985a;Garner 和 Kumar;1987;Coghlan 和 Garner,1987;Muroga 等,1991,1992;Hoyt 和 Garner,1991a,b),但对较复杂的结构合金还有一些问题尚未完全理解。Fe-Cr-Ni 三元合金较短的肿胀孕育期敏感于成分和温度,其结束也较突然,≈1%/dpa 的稳态肿胀率对许多变量不敏感,看来现在对这些现象的理解是较容易的。然而更复杂的合金中孕育期和稳态肿胀区之间的过渡时间可以拖得很长、许多钢很快就达到了 1%/dpa 的肿胀率,其它一些钢却很慢,只是在很大的肿胀量时才达到 1%/dpa。

• p. 448 •

只在空洞和位错显微组织基础上建立起来的简单速率理论模型不能说明典型结构钢中这样长时间的过渡行为。对此,Brown 等(1983)曾举了一个很好的例子,他们测量了冷加工 M316 燃料包壳的肿胀与温度和离位损伤的函数关系。如图 6-25 所示,在这一实验中该合金没有达到 1%/dpa 的肿胀率,出现的是长时间的瞬态区,该区对沿包壳存在的辐

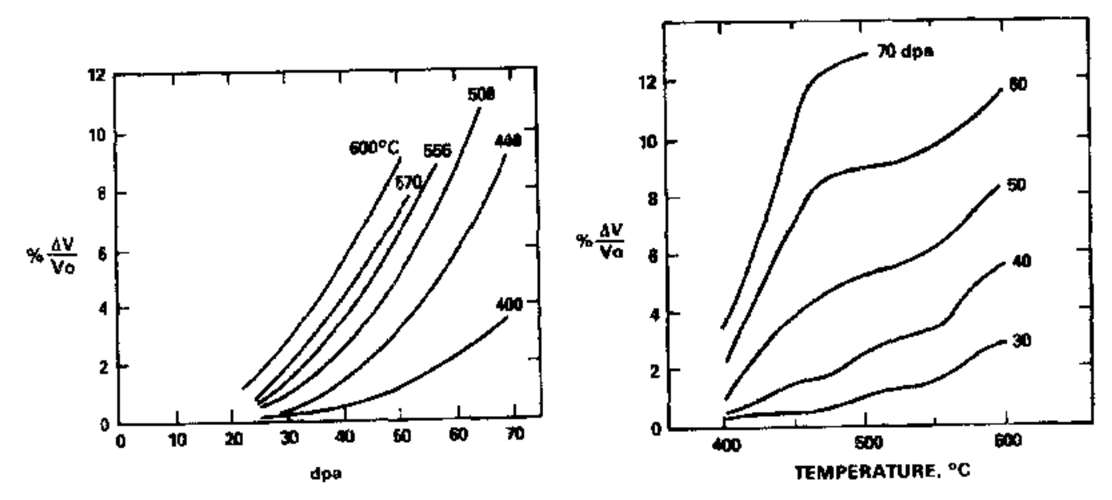


图 6-25 在 DFR 中 20%冷加工 M316 的肿胀行为(Brown 等,1983)

照温度及中子通量的变化非常敏感。Brown 和他的同事们还测量了几个损伤程度下的显微组织密度(作为这些数据的例子见图 6-15)。他们发现辐照时位错密度饱和较早,其程度与温度有关且进一步辐照后变化不大。不同的 dpa 值之间只有空洞的特征变化很大。当把测得的肿胀率与 Cawthorne(1979)利用速率理论和实测阱强度而预计的值相对照(图 6-26)时,显然在数值大小及与温度关系两方面有很大的差别。

特别是图 6-26 没有表达出肿胀率与简单速率理论所要求的阱强度项$(\alpha_v\alpha_d)/(\alpha_v+\alpha_d)^2$之间的正比关系。位错的阱强度是位错线的总长度,空洞的阱强度是$4\pi rC$,这里r是空洞平均半径,C是空洞浓度。基于显微组织的预计表现出肿胀率不怎么依赖于温度,这已在实验研究中观察到了,但实际肿胀率却未显示出这一无关性,据认为这是特别重要的。这意味着在只涉及微观结构阱的过程上还叠加有另一个瞬态过程。那时还未辨明的该过程显然有其本身的温度依赖关系,并对瞬时空洞肿胀率的控制有强烈的作用。

• p. 449 •

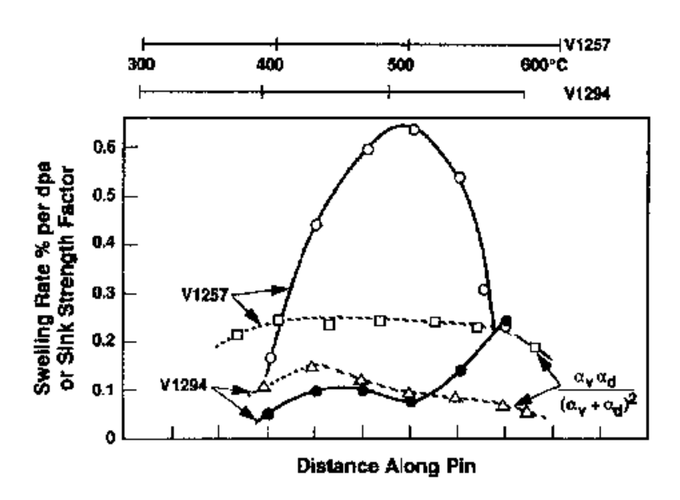


图 6-26 测得的肿胀率(实线)与 Cawthorne 基于速率理论及实测显微组织参数的预计值(虚线)的比较。在基于显微组织的预计失去其温度依赖关系后很久,肿胀率以与温度有关的方式继续增加。参数α_v和α_d分别是空洞和位错的阱强度。寿期终了时的辐照温度表示在图的上方(Cawthorne)

所以很明显,一定牵涉到一些其它非显微组织的变量。如同前述,基于显微组织的简单模型不能完全解释空洞肿胀动力学,要说明这一不可能性的主要可选的机理之一,就是各种元素由于或偏聚而引起基体成分的缓慢演变(Garner,1981a,1984;Brager 和 Garner,1978,1979;Porter,1984)。这样的模型特别重视偏聚,尤其是已知能强烈抑制肿胀的元素(如镍、硅和磷)在基体中与沉淀有关的浓度变化。然而还有碳这个元素(Bates 等,1981a),一般认为它对肿胀的作用不像那些元素那样强,但都知道在非辐照环境下它控制了这种钢的许多性能。大家知道热环境下碳的化学活性不仅受其浓度,还受其分布和与其它溶质如磷的相互作用的影响(Banerjee 等,1968;Kegg 等,1974;Hosoi 和 Wade,1984)。

碳和其它微量元素的分布在某种程度上还受到变形方式及其引起的位错密度、以及辐照前的温度史这两方面的影响。尽管已知产生高位错密度的冷加工减少了溶质改性钢的肿胀,但对辐照时它和碳这样的元素的相互作用知之不多。如同下面要说到的那样,已经知道碳浓度和冷加工量两者都强烈影响到辐照及非辐照环境下显微化学演变的速率。

下节将要说明,肿胀对参数依赖关系的主要特点来自碳对热诱发沉淀的作用、影响碳

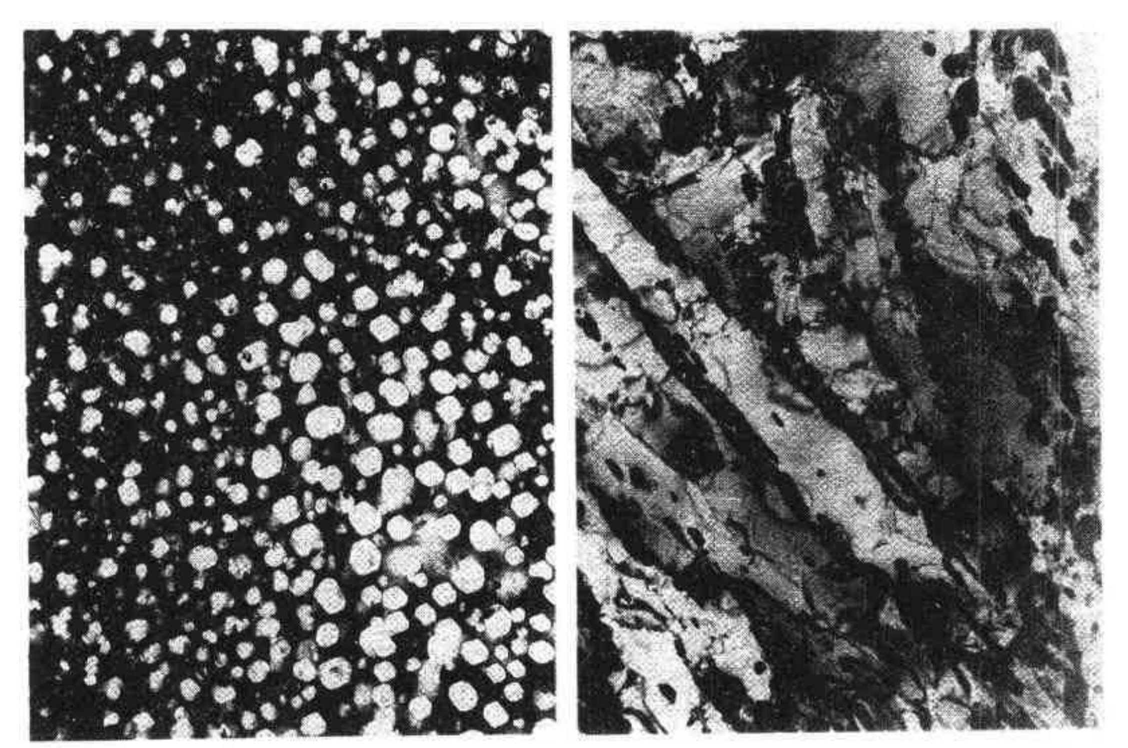


图 6-28　20%冷加工 316 不锈钢及 HT9 在 EBR-2 中 535℃下并排辐照到≈14×10^{22}n・cm^{-2}(E>0.1MeV)后显微组织的变化，其肿胀分别为≈13%和 0%(Gelles，太平洋西北实验室)

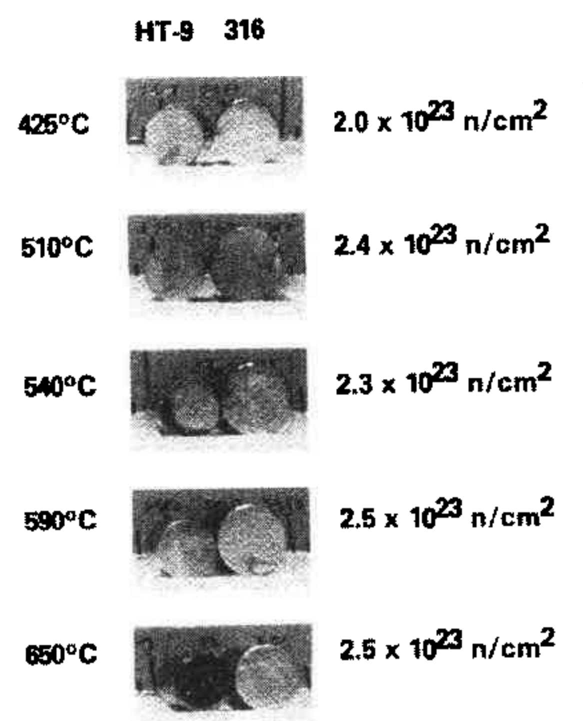


图 6-29　20%冷加工 316 和 HT9 小棒料在 EBR-2 中不同温度下辐照到高注量后，肉眼可比较出直径的差异(Garner 和 Gelles，1990)

・p. 452・

一些晶体结构在其性能上有较大的各向异性(如 h.c.p. 结构)，在其应变上也表现了相当大的各向异性(见关于锆合金的第 7 章)。假定在奥氏体钢中已观察到了因织构、应力下的位错演变及与沉淀有关的应变而造成的各向异性，要确定肿胀应变的分布是否真正为各向同性则需谨慎从事。发表较早的图 6-18 及图 6-31 两者都表明，当考虑了同时发生的与相变有关的密度变化或长大过程时，肿胀看来是各向同性的。当长大过程出现在不同条件下时是不能忽略的，特别是辐照时应力发生变化的材料中更是如此(Garner 和 Gelles，1988)。图 6-32 给出了一个例子。

・p. 453・

图 6-31 还表明，肿胀因应力而增长的部分是各向同性分布的。除一个例子外，过去发表的工作中还没有论据支持该应变的贡献本质上是各向同性的论点。这

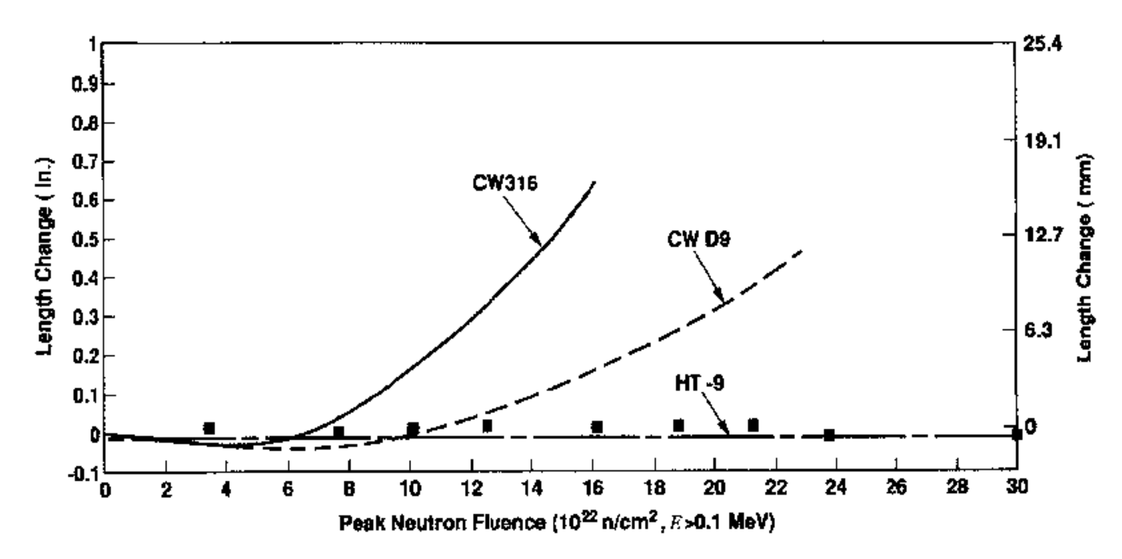


图 6-30 钢种不同的各种 FFTF 套管经同样条件辐照后长度的变化
(Hecht 和 Trenchard,1990)。D9 是钛改性的 316 不锈钢

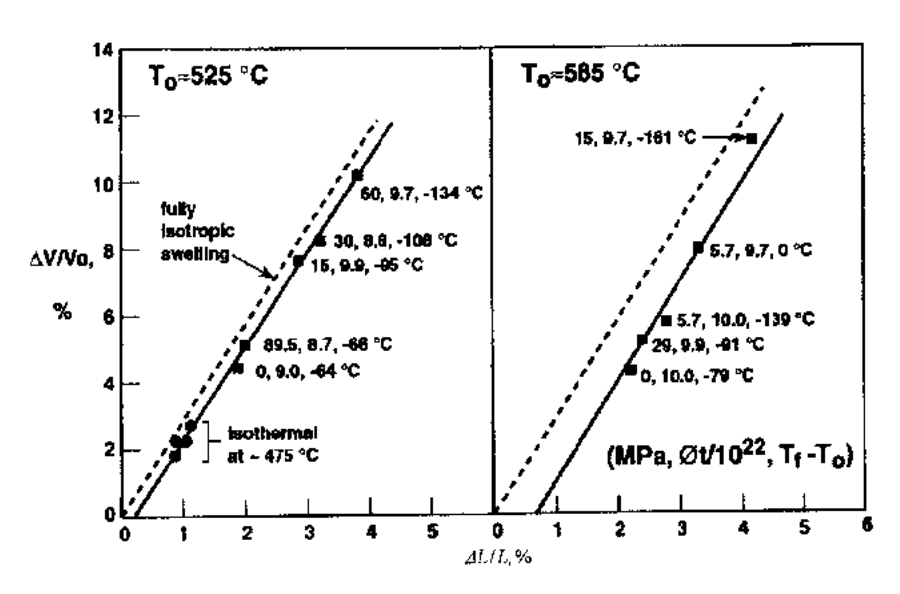


图 6-31 20%冷加工 316 不锈钢压力管辐照时,在温度渐降的实验中所观察到的各向同性肿胀。原点的偏离是与 γ′ 形成有关的应变引起的,该偏离因温度的降低而变大(Garner 和 Gilbert,太平洋西北实验室未发表工作)

一例外是 Harbottle 和 Silvent(1979)给出的,他们表明了后期应力对纯镍在 SILOE 中辐照后肿胀的影响,该肿胀包含了无应力及应力增强两者肿胀应变的各向同性部分。

6.6.3.2 基体成分

· p. 454 ·

如图 6-33 及图 6-34 所示,Johnston 等(1974)用带电粒子模拟实验首次表明了无溶质的 Fe-Cr-Ni 三元合金在不同的基体成分及离子轰击温度下非常明显的肿胀趋势。在给定的温度和离位程度下,肿胀随含镍量的提高开始时急剧下降,在某一中等的含镍量时达

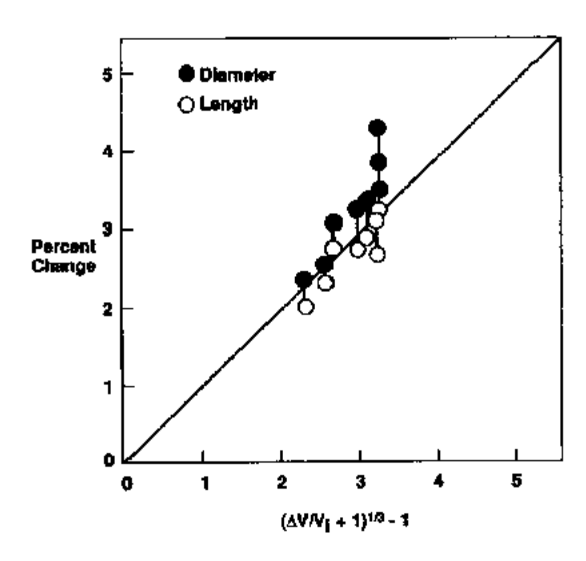


图 6-32　一段已经过辐照的 304L 不锈钢燃料棒又在 560℃无应力情况下受到≈10dpa 的附加辐照，其尺寸增大的实测值与由密度变化的预计值之间的比较(Flinn 和 Kenfield，1976；Brager 等，1977)。直径变化都大于长度变化，这反映了原燃料棒应力状态所引起的连续长大或者可能发生的后期沉淀

到最小值。其后在更高的含镍量下肿胀较缓慢地增加。发现铬的影响是单调变化的，无论含镍量为多少，含铬量的提高都使肿胀增加。在所有镍和铬的含量下，离子诱发肿胀与温度的关系都出现明显的峰值。

Johnston 等(1976)还指出，商用合金的肿胀小于相应的纯三元合金，但也表现出与含镍量有同样强烈的依赖关系，见图 6-35。在许多不同类型的带电粒子研究中也观察到了同一趋势，一些例子见图 6-36 到 6-38。

• p. 455 •

尽管模拟数据很一致，但却在几个重要方面造成了错误的导向。特别是它们强化了这样的错误印象，即稳态肿胀率对含镍量及辐照温度两者都有强烈的函数关系，因而敏感于冶金变化。由图 6-39—6-41 可见，在较低辐照水平下取得的第一批中

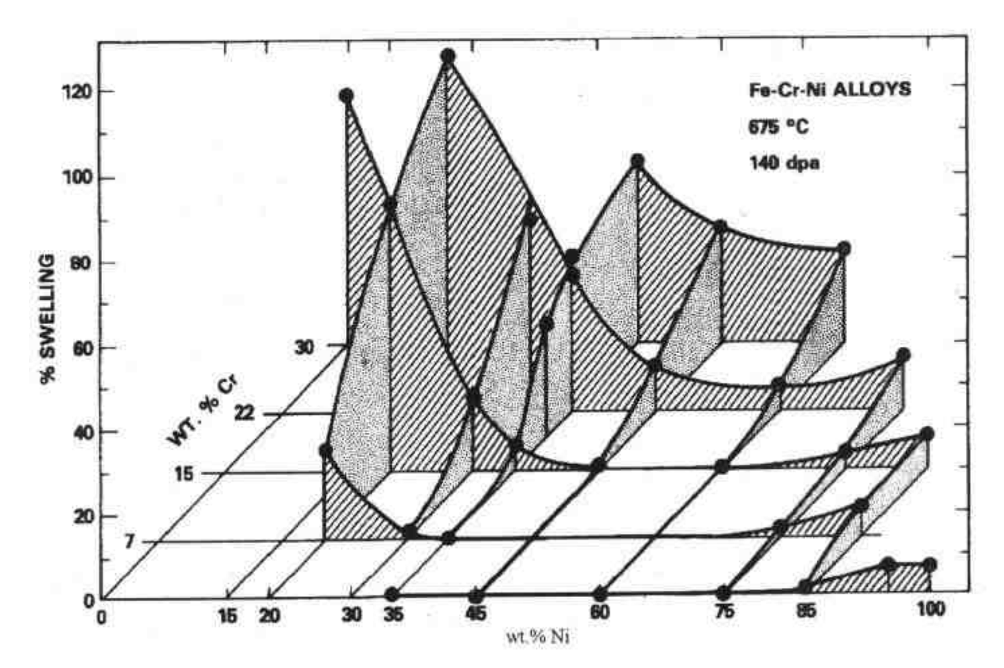


图 6-33　退火 Fe-Cr-Ni 三元合金经 5MeV 的 Ni^{+}离子 675℃下辐照到 140dpa 后以步高技术测得的肿胀(Johnston 等，1974)

子数据，并没有消除有关肿胀与镍之间依赖关系的印象。

• p. 456 •

但当取得了高镍合金经高注量辐照的肿胀数据后，离子轰击结果所产生的错误就很明显了。如图 6-42 和 6-43 所示，Nikolaev 等(1985)和 Vasina 等(1985)都指出了以 Fe-

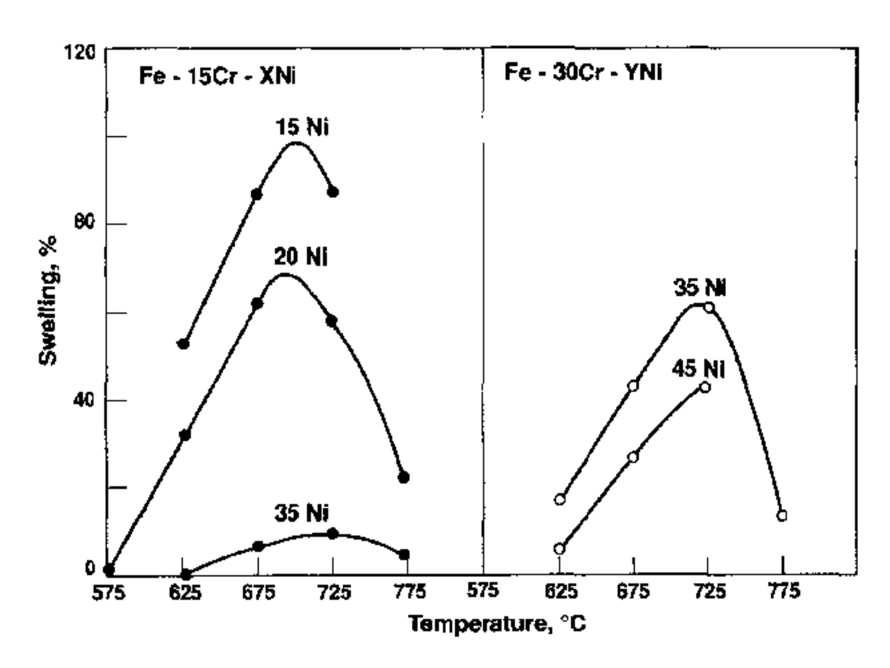


图 6 34　两种含铬量的 Fe-Cr-Ni 三元合金经 5MeV 的 Ni^+离子辐照到 140dpa 后肿胀对温度与含镍量的依赖关系(Johnston 等,1974),775℃的未发表数据是通用电器公司 Lauritzen 提供的

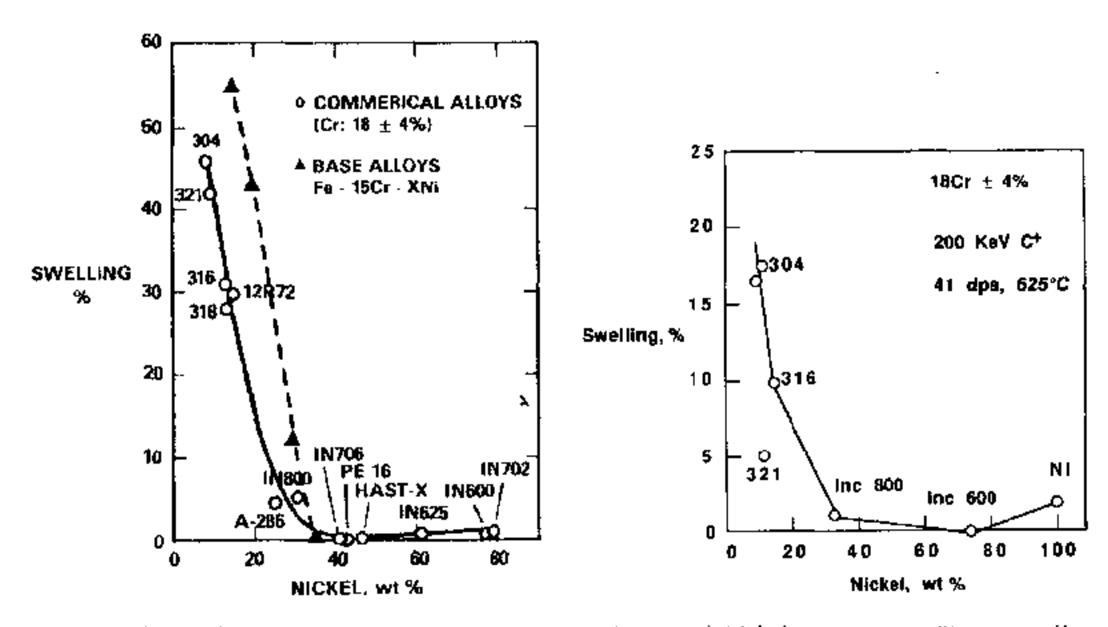


图 6-35　商用合金(14%—22%Cr)和 Fe-15Cr-Ni 三元合金在 625℃下离子诱发肿胀的比较(Johnston 等,1976)

图 6-36　商用合金(18±4%Cr)经 200keV 的 C^+离子 625℃下辐照到 41dpa 后肿胀对含镍量的依赖关系(Terasawa,1985)

37.3Ni-14.6Cr 为基的合金表现出很高的肿胀量,这与 Johnston 得出的含镍量靠近 35%的钢肿胀倾向很低的结论是"不相容"的。

· p. 457 ·

Garner(1984)首先令人信服地表明,中子诱发的肿胀与合金成分、初始状态及辐照环境的强烈依赖关系几乎只存在于稳态肿胀开始前的瞬态区持续时间内,其后稳态肿胀以

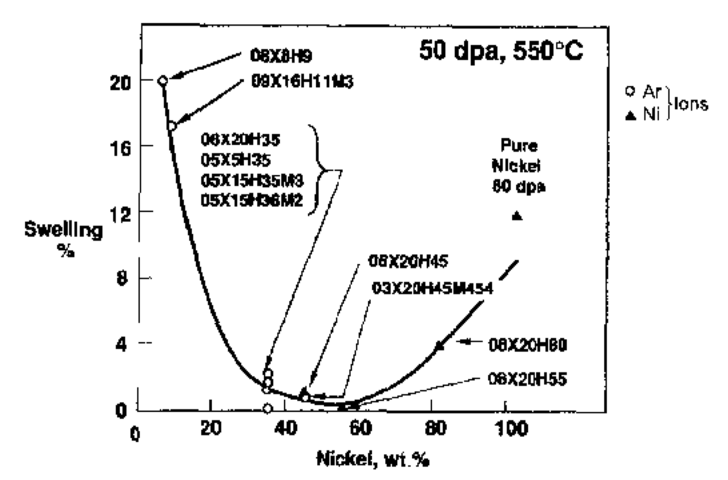


图 6-37　前苏联商用合金经 Ar^{+}和 Ni^{+}离子 550℃下辐照到 50dpa 后肿胀对含镍量的依赖关系(Parshin,1980)

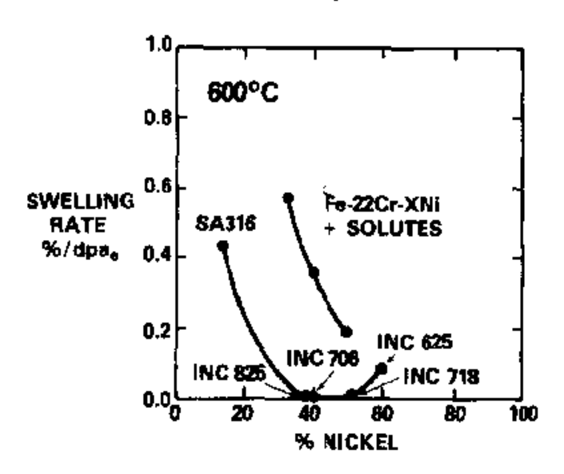


图 6-38　各种合金经 1MeV 的电子 600℃下辐照后肿胀对含镍量的依赖关系(Levy 等,1977)

图 6-39　在 DFR 中 600℃下辐照到 30dpa 后肿胀对镍当量(Ni+Co+0.5Mn+30C+0.3Cu+25N)的依赖关系(Watkin,1976)

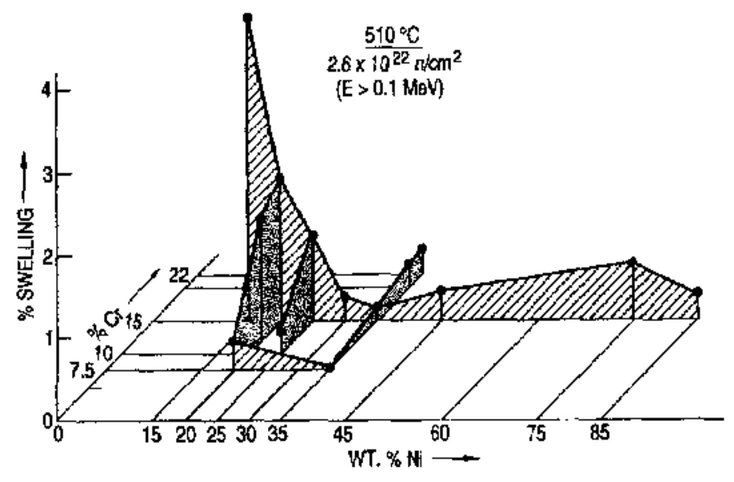


图 6-40　Fe-Cr-Ni 三元合金在 EBR-2 中 510℃下辐照到 13dpa 后的肿胀(Bates 和 Johnston,1977)

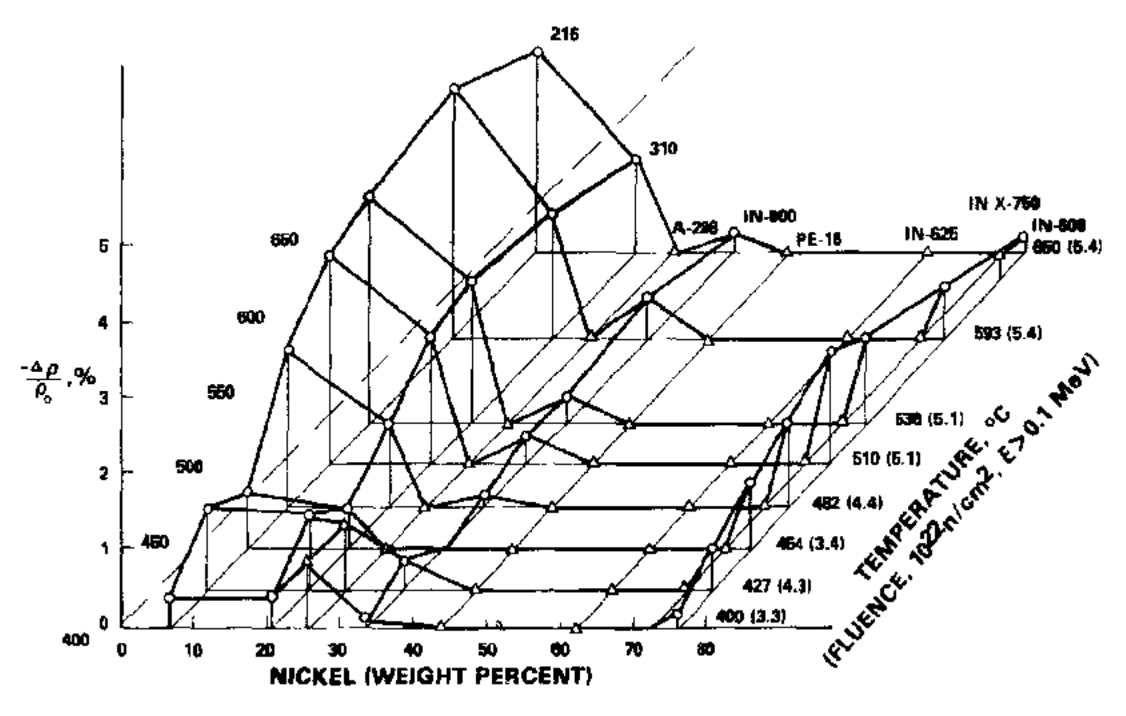


图 6-41 八种退火奥氏体合金在 400—650℃温度范围内中子辐照到 16—27dpa 的相对肿胀行为(Bates 和 Powell,1981)

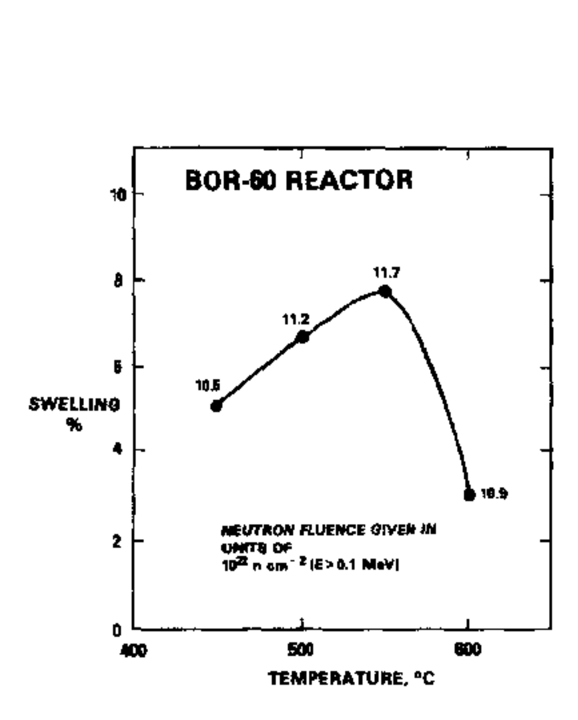


图 6-42 退火 Fe-37.3Ni-14.6Cr 2.7Mo-1.8Mn-0.28Si-0.05C-0.1P 在 BOR-60 中辐照到 53—59dpa 的肿胀(Vasina 等,1985)

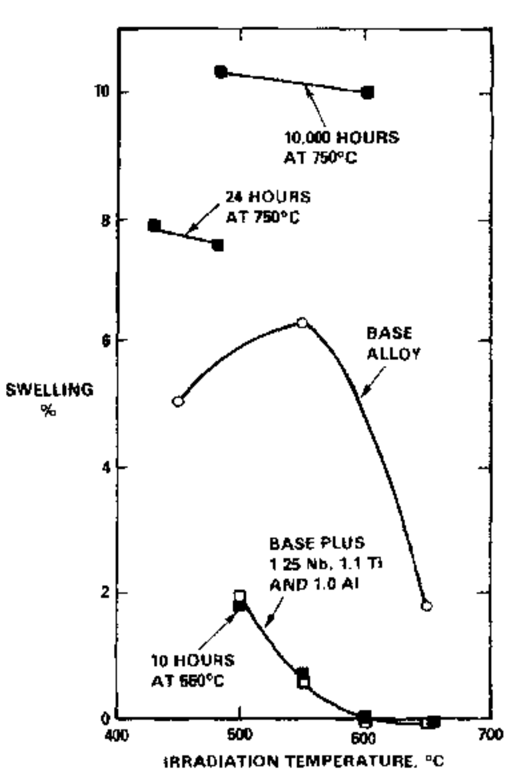


图 6-43 退火Fe-37.3Ni-14.6Cr-1.2Mn-0.28Si-0.05C 在 BOR-60 中辐照到≈52dpa 的肿胀。溶质的添加使肿胀大大降低,但溶质改性合金在 750℃的时效使得肿胀更加严重,这反映了富镍相的形成导致了基体中镍和硅的减少(Nikolaev 等,1985)

≈1%/dpa 的肿胀率进行。如图 6-44 所示，在较低的辐照温度下 Fe-Cr—Ni 三元系中肿胀对成分的依赖关系完全消失了。如图 6-45 和 6-46 所示，在高于某一取决于温度的成分限值时，肿胀对温度及成分的依赖关系只是在瞬态区的持续时间内才表现出来（Garner 和 Brager，1985b，c）。

· p.460 ·

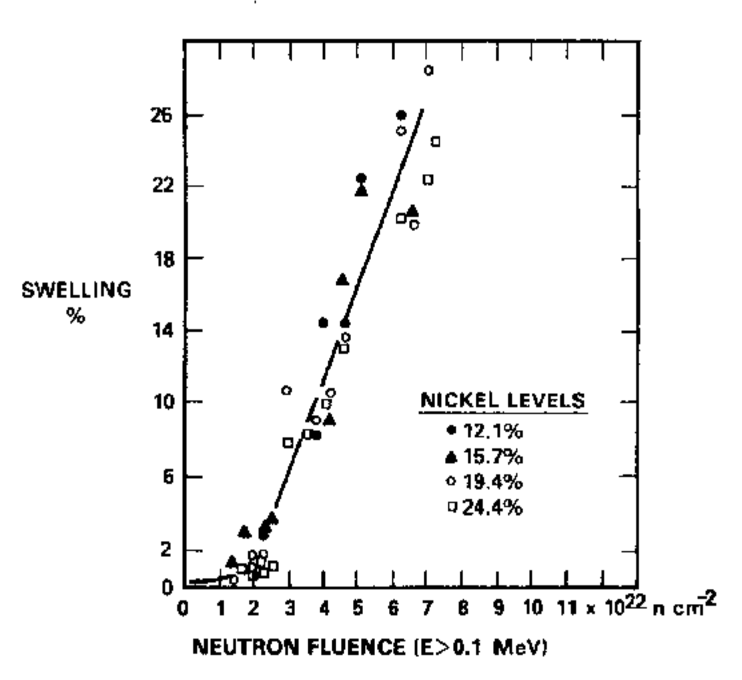


图 6-44 含镍量为 12.1—24.4wt%的 Fe-15Cr-Ni 三元合金在 EBR-2 中 400—510℃下辐照的肿胀（Garner，1984）

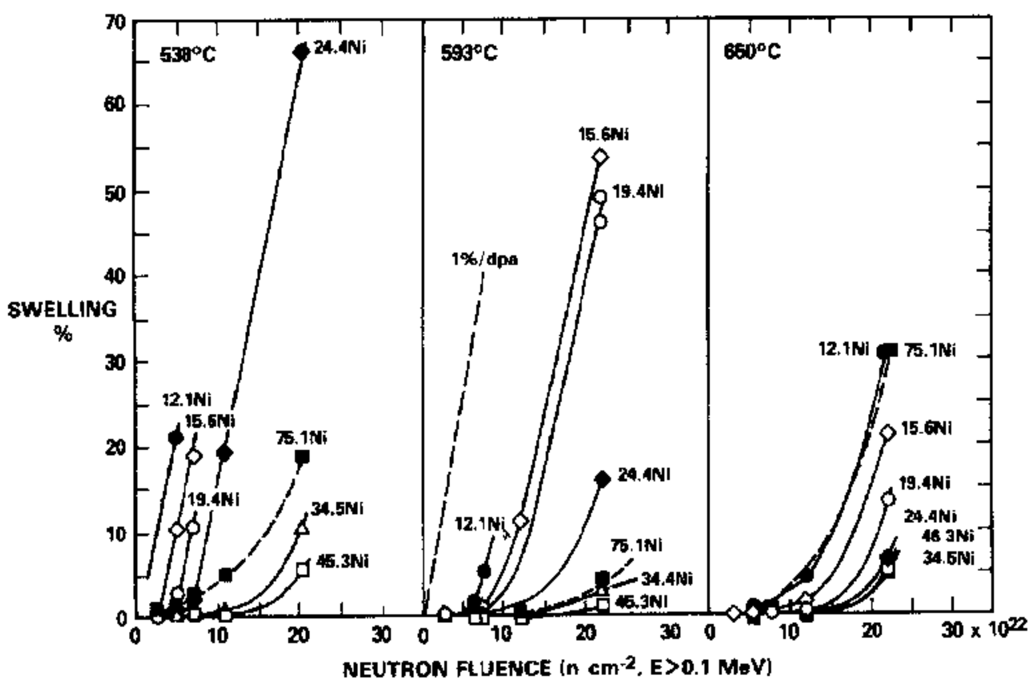


图 6-45 温度和含镍量对 Fe-15Cr-Ni 三元合金在 EBR-2 中辐照后肿胀的影响（Garner，1984）

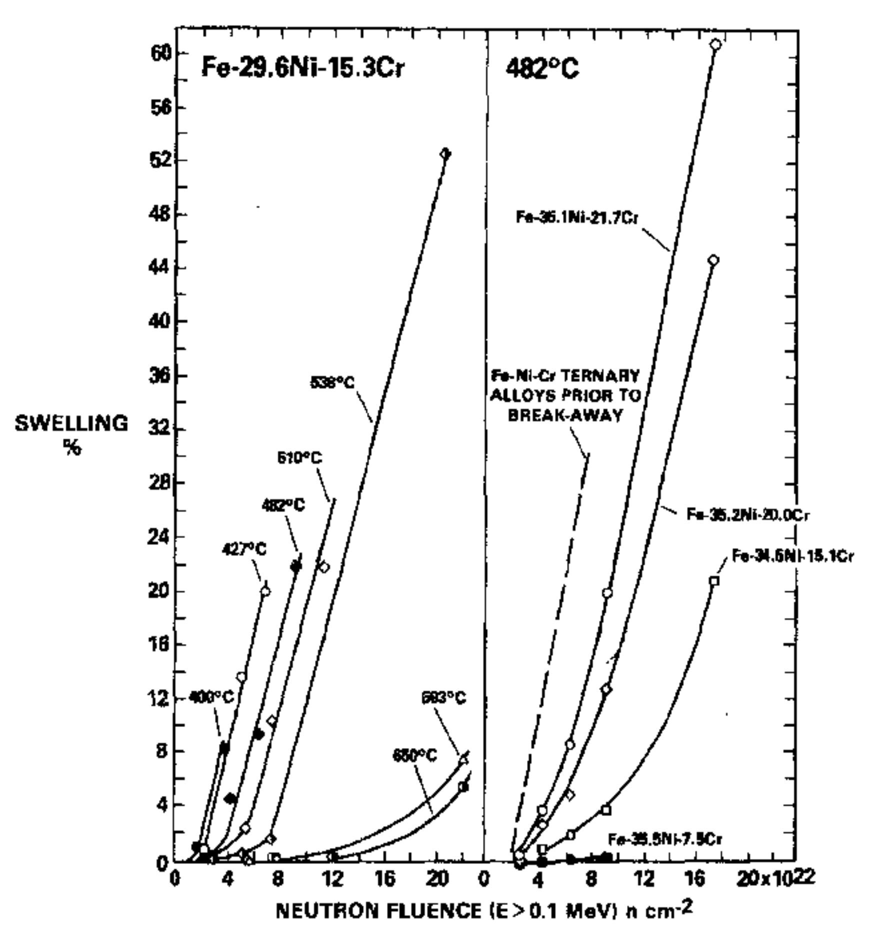


图 6-46　温度和含铬量对选定的 Fe-Cr-Ni 三元合金在
EBR-2 中辐照后肿胀的影响(Garner,1984)

尽管 Garner 在较高的中子辐照温度下也观察到了 Johnston 等所看到的肿胀对镍的强烈的依赖关系(图 6-47),但并不能代表在较低和中等肿胀温区的中子辐照。用带电粒子模拟研究中所观察到的肿胀对含镍量强烈的依赖关系,是由几种原因所导致的错误。首先必须在较高温度下进行离子辐照,以补偿因用带电离子辐照所引起离位速率较高而出现的肿胀温度范围的上移(Westmoreland 等,1975;Garner 和 Guthrie,1975)。第二,大多数带电粒子的有限射程导致了强烈取决于温度的试样表面效应。表面效应更加降低了较高温度下的肿胀率(Garner 和 Laidler,1976;Bullough 和 Haynes,1977)。第三,由于注入间隙原子效应,在低温和高温辐照下离子诱发肿胀对温度的依赖关系也都急剧下降(Mansur 和 Yoo,1979;Garner,1983;Plumton 和 Wolfer,1984;Kumar 和 Carner,1985)。第四,看来位错对间隙原子吸收的择优作用与离位速率有强烈的函数关系(Rauh 和 Bullough,1985;Rauh 等,1992;Tenbrink 等,1988)。所有这些因素使得肿胀率对温度的依赖关系相对于中子辐照时的观察结果有很大的失真。这些因素的另一结果是使离子诱发的最大肿胀率降到 ≈0.2%/dpa,即中子诱发情况下的 1/5(Garner,1983)。

后来表明,在简单的 Fe—Cr—Ni 试验合金中观察到的 1%/dpa 肿胀率及瞬态区对成分的依赖关系也适用于经中子辐照的商用奥氏体合金(Garner 和 Gelles,1990)。试验用

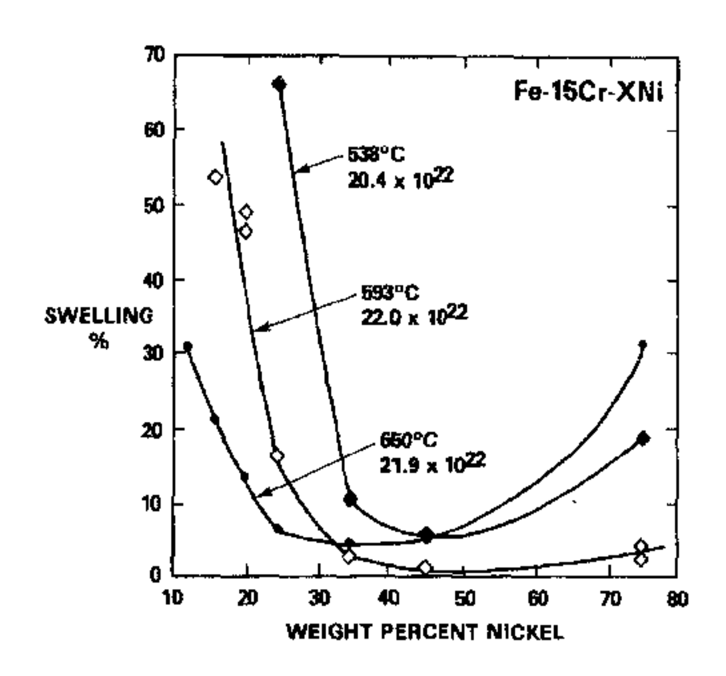


图 6-47 Fe 15Cr Ni 合金在 EBR-2 中较高的温度和中子注量(E>0.1MeV)下辐照后的肿胀(Garner 和 Brager，1985b，c)

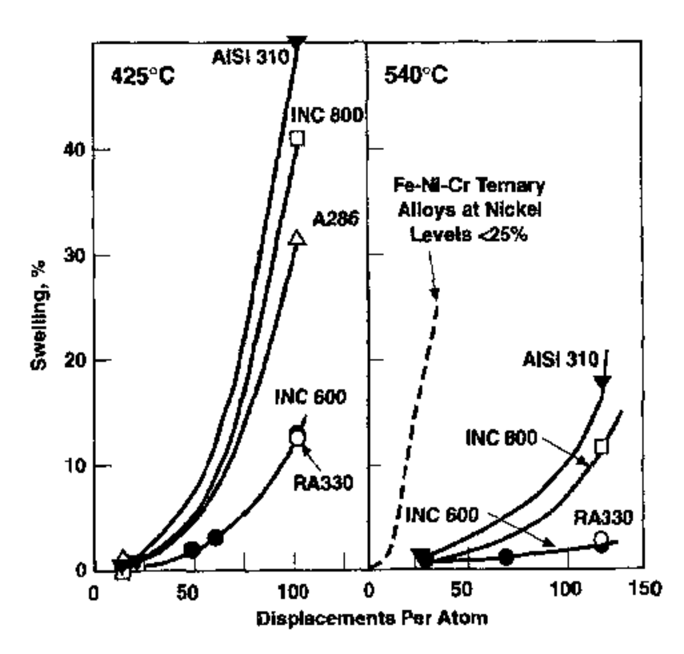


图 6-48 各种商用合金在 EBR-2 中辐照后的肿胀，表明即使添加了溶质后仍然保持了含镍量对瞬态区持续时间的影响(Garner 和 Gelles，1990)

Fe—Cr—Ni 合金与商用合金行为的主要差别在于溶质原子引起瞬态区的延长。然而如图 6-48 和 6-49 所示，镍、铬与温度的影响趋势保持下来了。

6.6.3.3 *溶质的添加*

用于 LMR 的各种钢中次要及不那么次要的溶质元素的范围很大。许多工作利用带

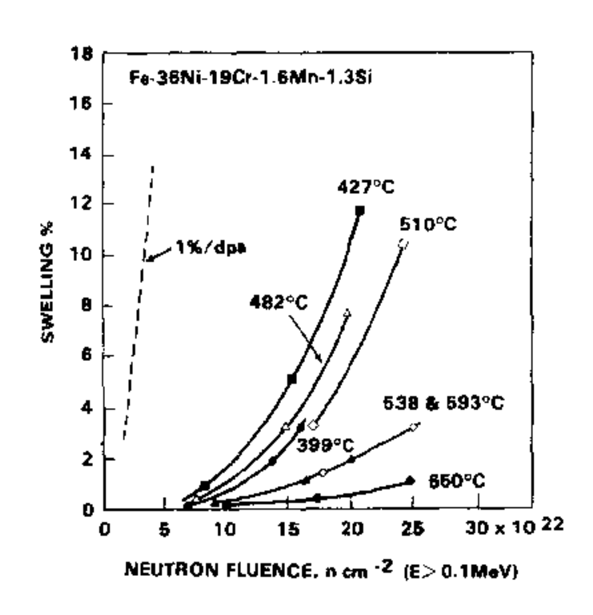


图 6-49 退火 RA330 在 EBR-2 中辐照后的肿胀，表明了含镍量高时瞬态区持续时间大大延长了，并完全取决于温度(Garner 和 Gelles，1990)

电粒子和中子这两种辐照研究了这些元素对空洞肿胀的作用。Bates 和 Johnston 给出了这两类辐照研究的例子(1977)。可以按照通常遇见的浓度范围或者以它们对肿胀的影响来对溶质元素分类。然而这两种分类所得到的结果之间看来并没有直接的联系。

· p. 461 ·

在美国 LMR 计划早期阶段曾怀疑过含量很低及一般未作规定的"痕量"或"混入"元素可能对肿胀有很大的影响。在唯一报道的专门针对这问题的中子辐照研究中，比较了含有少量及典型值(0.01—0.08wt%的 Al，As，Co，Cu，N，Nb，Sn，Ta，V，W，B 和 P)的 316 合金和高纯合金在 EBR-2 中的肿胀行为(Garner 和 Brager，1988)。研究表明这些元素中只有磷对肿胀有强烈的影响并有重复性(图 6-50)。尽管硼是氦的早期主要来源之一，但并未发现它对肿胀有可察觉的或一致的影响。AISI 316 的另一个实验中对硼、氮和硫作了研究，也未发现有明显的影响(Bates，1975)。

痕量元素的研究属于称之为 MV-3 大量实验中的一小部分，MV-3 实验中具有各种热机械初始状态的 150 种不同成分的 AISI 316 并排地受到辐照(Garner 和 Brager，1988)。主要的变化是 Ti，Si，Zr，Cr，Mo，C 和 P 的不同，每个元素至少有两种浓度、有的多达五种浓度。研究所得到的主要结论是，所研究的每个元素只对瞬态区的持续时间产生影响。所研究的元素或初始状态的各种组合都没有抑制这类钢最终以≈1%/dpa 肿胀的趋势。在已发表的研究工作中，只要有作为中子注量函数关系的充足数据来确定稳态肿胀率，无一例与这一结论不符。

· p. 462 ·

尽管观察到了某些次要元素如锆当与钛和碳在一起时对肿胀有协同作用，但在 MV-3 实验中却发现它没有多少影响(图 6-50)。观察到添加铬使得肿胀增加，其增加规律和上节所讨论的Fe—Cr—Ni三元合金的研究结果是一致的。如图6-51所示，添加钼可以使肿胀增加或减少，这取决于基体合金成分，还特别取决于辐照温度(Garner 和

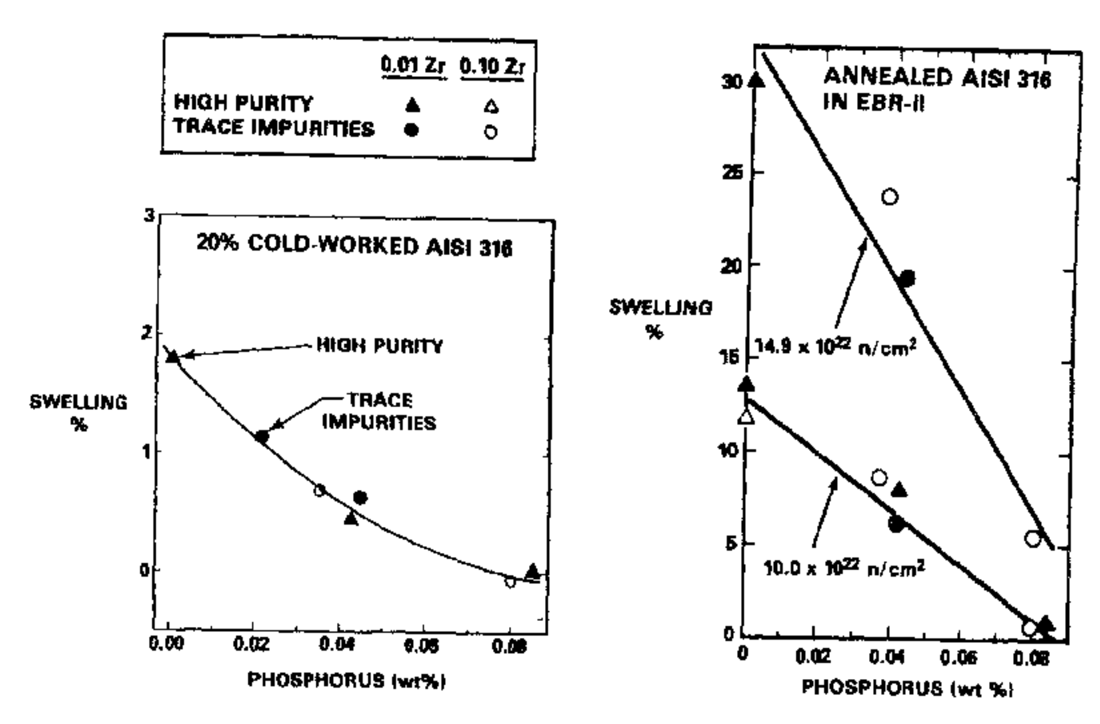


图 6-50 磷、锆和痕量杂质对 AISI 316 肿胀的相对影响；左图为 20% 冷加工状态在 425℃下辐照到 55dpa，右图为退火状态在 540℃下辐照到 51 或 76dpa(Garner 和 Brager，1988)

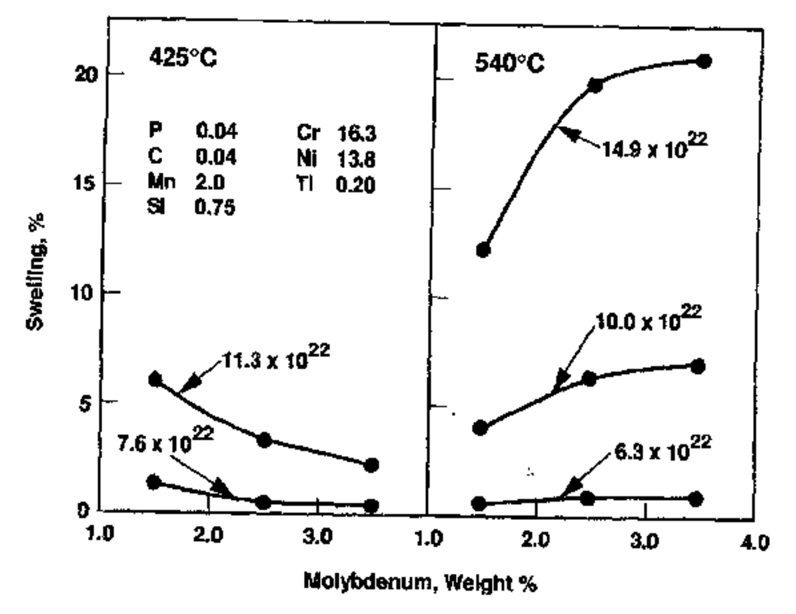


图 6-51 退火钛改性不锈钢在 EBR-2 中 425℃下辐照到 23 及 56dpa、540℃下辐照到 32，50 及 75dpa，钼对中子诱发肿胀的影响(Garner 等，1993b)

Brager，1988；Garner 等，1993b；Herschbach 等，1993)。起初认为一些元素如 P，Si 和 Mo 对肿胀的影响是随浓度而单调变化的，后来却发现在每个元素含量较少时，开始使得肿胀实际上增加，而更多的添加导致了出现肿胀峰值，其后肿胀减少(图 6-52—6-54)。一些元素

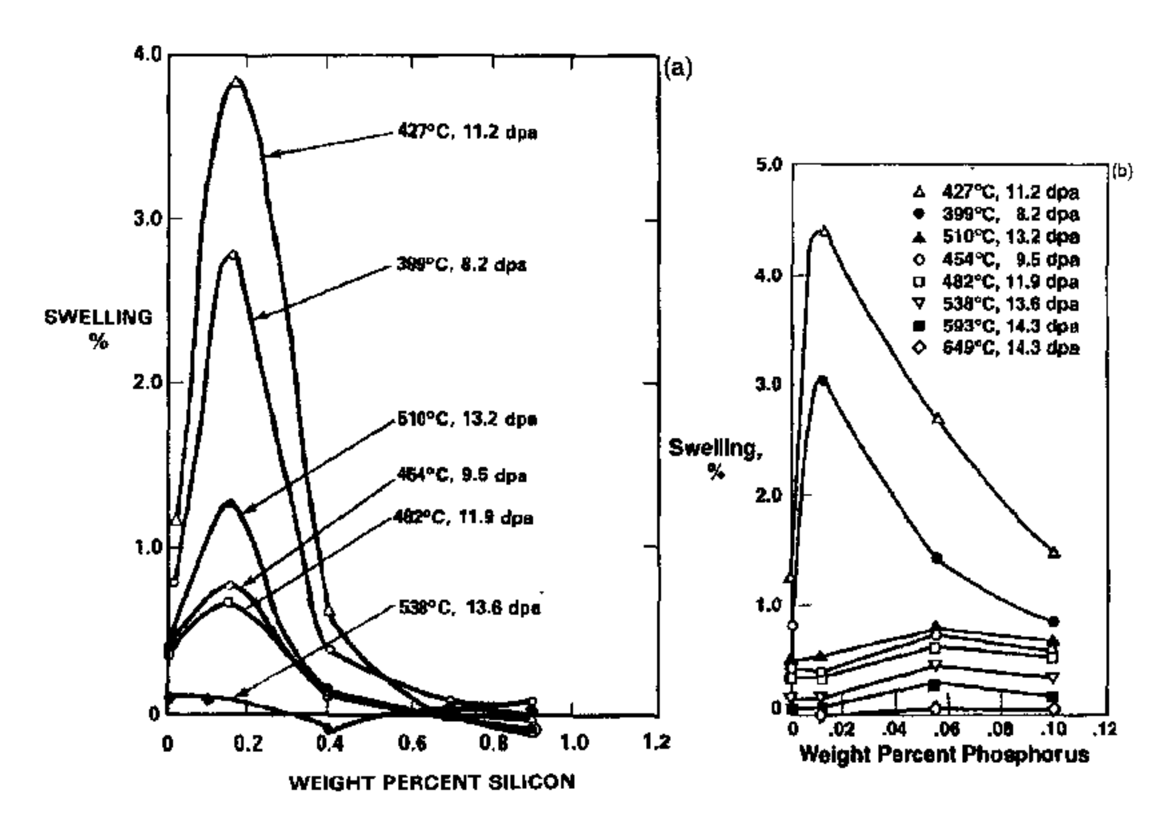


图 6-52 两种元素对退火 Fe-25Ni-15Cr 在 EBR-2 中不同温度及中子注量组合下肿胀的影响(Garner 和 Kumar,1987);(a)硅,(b)磷

如锰表现出相反的行为,开始使 AISI 316 的肿胀减少,然后使之增加(Bates 等,1981c)。

一些元素(Ti,C,Mo)在一个温度范围可以强烈地抑制肿胀,而在另一个温度范围却使之增加,指出这一点是很重要的。在这方面钛和碳特别重要。关于钛在不同温度范围的作用的一些例子见图 6-55 和 6-56。

如同早期指出的那样,碳对热激活沉淀及辐照影响的沉淀都起着主要的作用。图 6-57 的典型例子表明了碳的影响是减少 AISI 316 在低温的肿胀,而图 6-58 却表明较高温度时其作用是使之增加。图 6-59 表明增加 AISI 316 中碳的净效果是使肿胀峰移向更高的温度,这是一个在退火及冷加工的钢中都出现的过程。

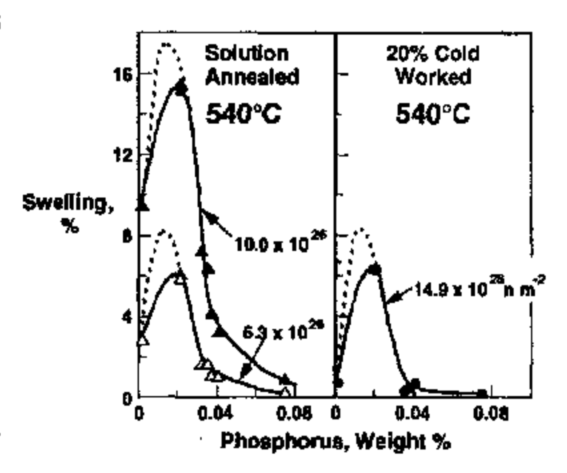


图 6-53 Fe-16.2Cr-13.8Ni-2.5Mo-2.0Mn-1.5Si-0.2Ti-0.04C 合金退火状态辐照到 31 及 51dpa、20%冷加工状态辐照到 75dpa 所观察到的非单调肿胀行为与含磷量的关系(Garner 和 Mitchell,1992)

· p.465 ·

如同后面有一节所示,只要所研究的温度范围足够大,基于碳及硅化镍的两个沉淀区

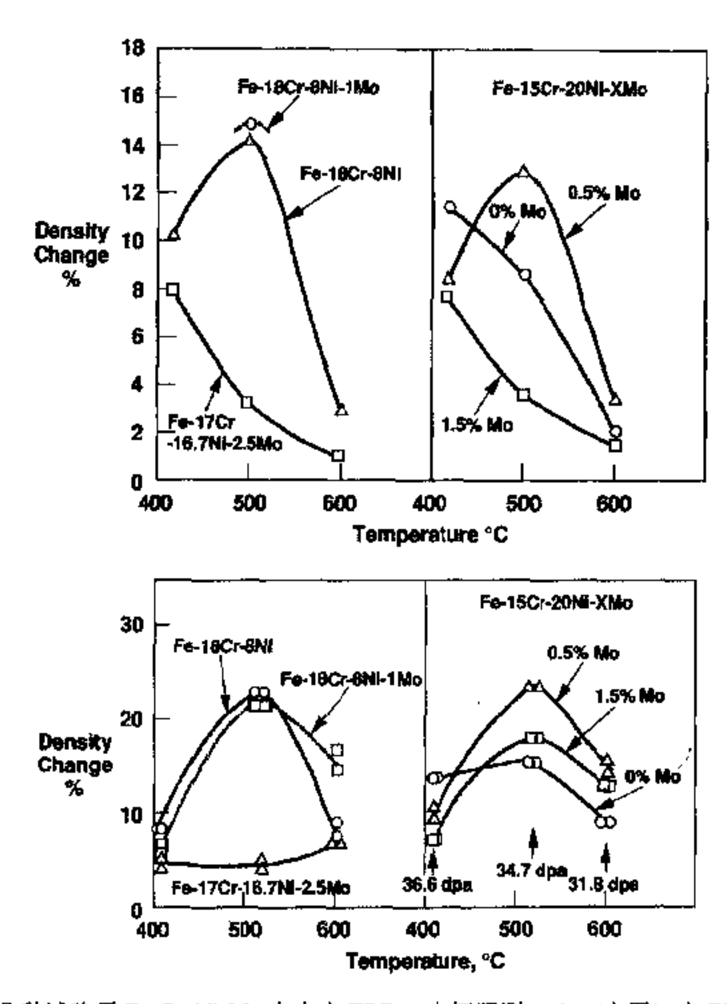


图 6-54 几种试验用 Fe-Cr-Ni-Mo 合金在 EBR-2 中辐照到 14dpa(上图)、在 FFTF 中辐照到 31.8—36.6dpa(下图)成分和温度对中子诱发肿胀的影响(Garner 等,1993b)

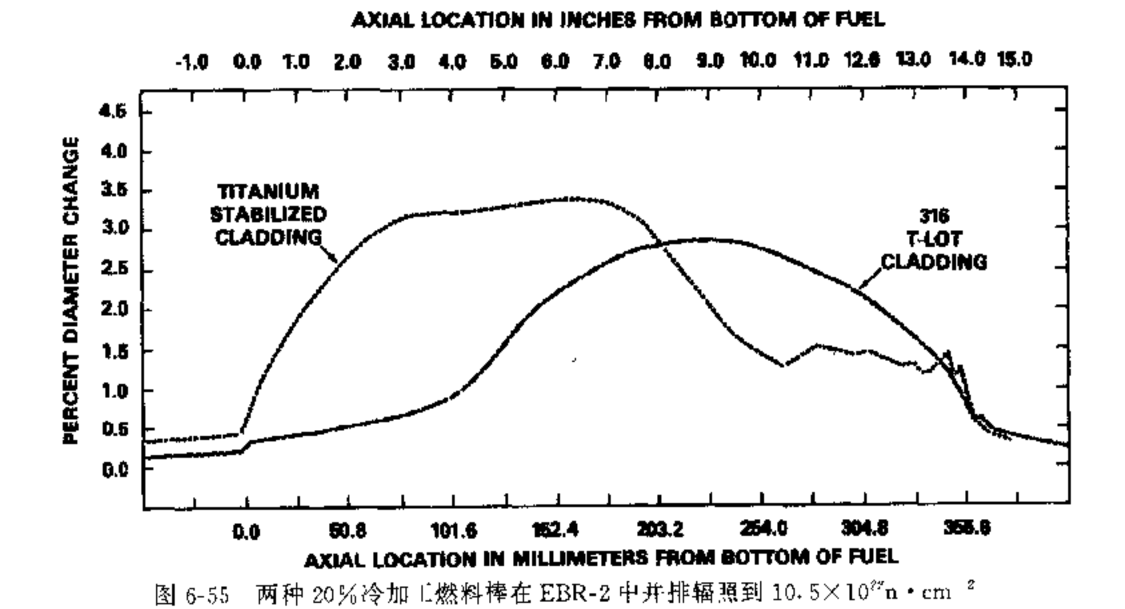


图 6-55 两种 20%冷加工燃料棒在 EBR-2 中并排辐照到 10.5×10^{22}n·cm^{-2} (E>0.1MeV)或≈52dpa 所测得的直径变化(Makenas 等,1980)

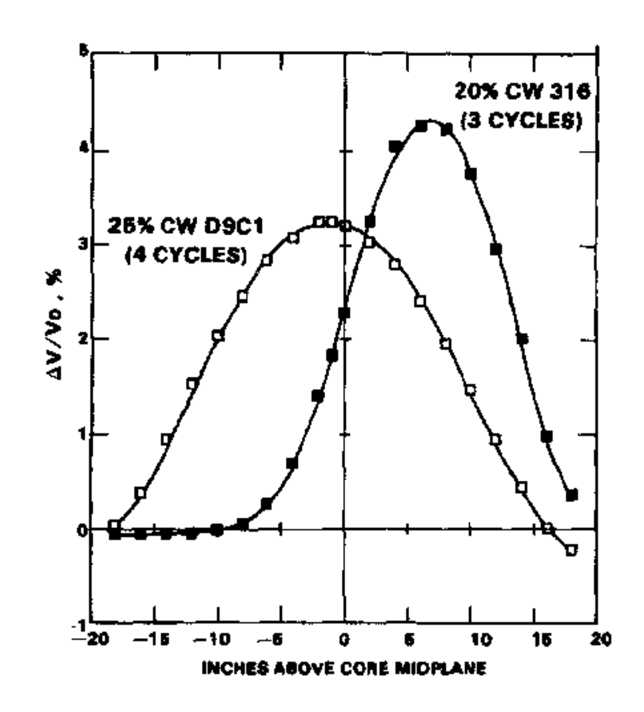


图 6-56 基于 EBR-2 的数据而对 FFTF 中辐照的两种名义上相同的管材所预计的肿胀曲线，说明 D9Cl 钢(一种钛改性的 316 钢)在较低温度下的肿胀趋势大于未改性的 316 钢

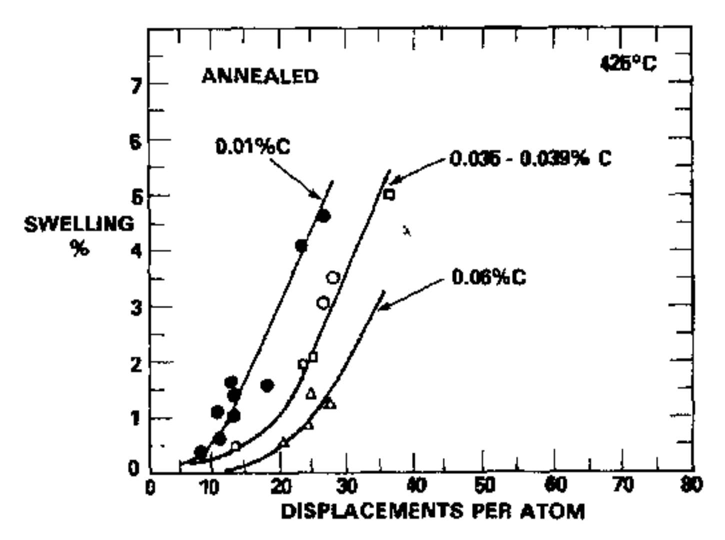


图 6-57 三种英国不锈钢在 DFR 中 425℃下辐照后含碳量对肿胀的影响(Bramman 等，1977)

导致肿胀分布出现双峰。然而如图 6-60 所示意的那样，双峰分布看来使低碳钢及钛改性中碳钢两者都呈现出类似的行为。看来钛的作用是直接与碳相联系的，因为碳化钛在高温很容易形成并从而使固溶态的碳减少。所以在许多研究中一个重要的研究变量就是 Ti/C 比，它决定了自由碳的量及 TiC 沉淀的程度(例如见 Tateishi，1989)。

• p. 466 •

借助于仔细选择溶质元素并调整其添加量，同时采用适当的热机械处理，就有可能大

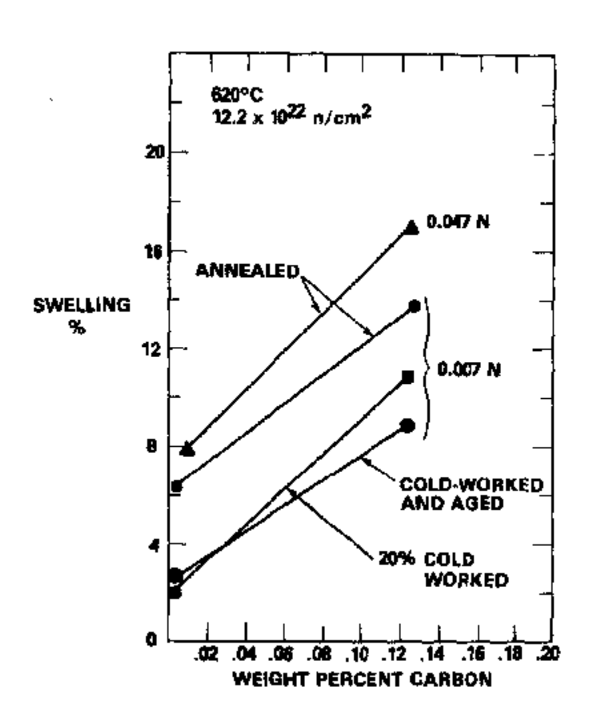


图 6-58　AISI 316 的肿胀对含碳量和初始状态的依赖关系，
说明可能与氮有一些协同作用(Bates,1981a)

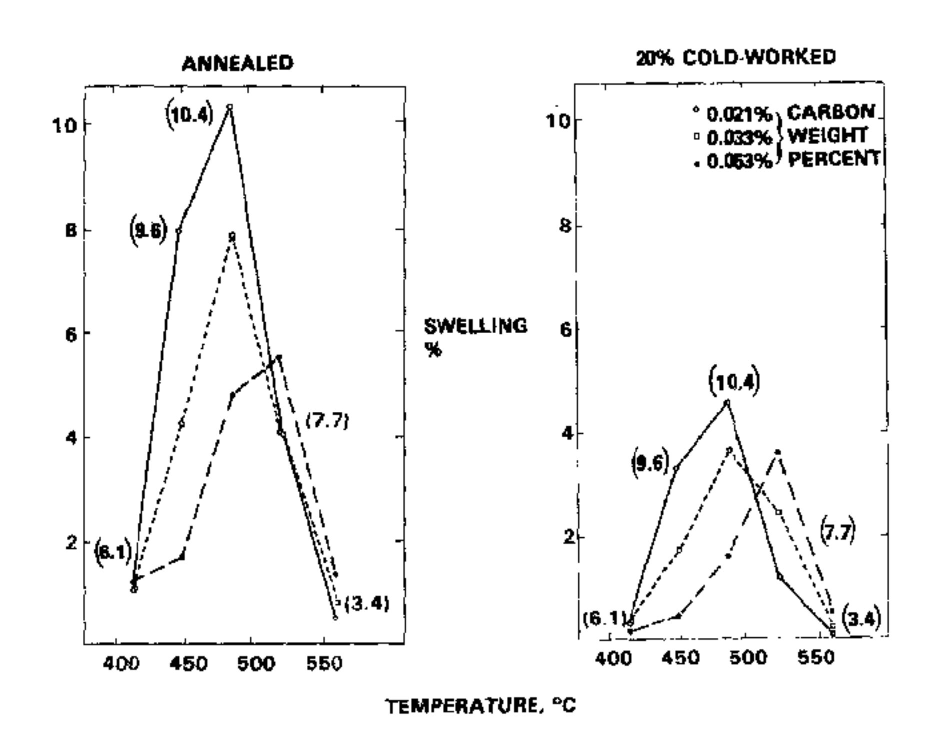


图 6-59　AISI 316 在 RAPSODIE 中辐照后，含碳量、温度及
初始状态对肿胀的影响(Dupouy,1978)，括号中给出的
中子注量的单位是 10^{22}n · cm^{-2}(E>0.1MeV)

大延长肿胀孕育期。所有主要的国家 LMR 计划中都是这样做的，只是每个所用的途径稍有不同。日本 LMR 计划中的一个例子（Itaki 等，1987）见图 6-61。在美国 LMR 计划中所用的有点类似的方法是由 Hamilton 等（1989）提出的。后一研究还探讨了蠕变以及力学性能的优化。Seran 等（1992）描述了在法国 LMR 计划中所采用的优化途径，Fujiwara 等（1987）和 Tateishi（1989）则描述了在日本 LMR 计划中所采用的优化途径。

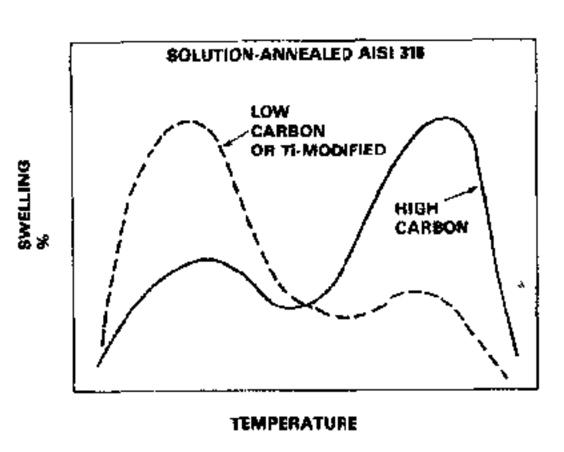


图 6-60　350—650℃温度范围内碳和钛对奥氏体不锈钢肿胀的相对影响示意图

· p. 467 ·

就单个原子来说，在整个肿胀温度范围内磷和硅是空洞肿胀的最有效的抑制剂。磷的作用见图 6-62 所示。在形成了高密度有序 γ' 和/或 γ'' 沉淀的沉淀强化合金中，发现了像硅、铝和钛这样的元素有时对抑制肿胀起了很大的作用。在这后一情况下，有序沉淀相的表面可能作为点缺陷的阱，从而使得为空洞形核所必须的过饱和度降低了。除了仍留在固溶体中那部分溶质原子的直接作用之外，还有这种溶质原子的间接作用。有时在时效产生沉淀以后，处于固溶体或沉淀中溶质原子的双重作用会导致更大的肿胀，见前面的图 6-43。

6.6.3.4　热机械处理

由于已经表明了空洞肿胀与位错密度及其分布有关，所以早期研究中发现肿胀强烈地取决于冷加工量这点并不意外。起初，似乎冷加工总是减小肿胀（如图 6-63），这靠的是降低肿胀率。后来才明白，冷加工对肿胀的抑制作用只不过是暂时的，主要表现在延长了肿胀瞬态区或孕育期，见图 6-64 及 6-65。

在给定的冷加工量下，发现抑制肿胀的程度与钢种、辐照温度及其它变量强烈有关。某些情况下，特别是在较高的辐照温度时，稍低的冷加工量实际上还使肿胀增加。冷加工对肿胀的每种影响见图 6-66 所示。另一些情况下冷加工起初抑制了肿胀，后来到较高的 dpa 值时却使之加快（Garner 等，1993；Krasnoselov 等，1983），见图 6-67 所示。

另一类热机械工序是制造后的时效。时效温度远低于退火所用的温度时就促进了沉淀的形成及应力的消除，因而有时用来调节钢的初始性能。然而如图 6-68 及 6-69 所示，辐照前在中等温度（650—800℃）下时效常常使得肿胀有很大的增加，这在各种 LMR 材料计划的早期就已很明显了。图6-69中提供的很早的数据所用的试样先在钠中长时间浸泡，后来又在 EBR-2 中受到辐照。然而辐照损伤界起初不承认这些数据。他们觉得这些接近 1%/dpa 或≈5%/10^{22}n・cm^{-2}（$E>0.1$MeV）的很高的肿胀率代表的是辐照前钠对试样中溶质作用的某种人为结果，这一过程在反应堆典型的运行条件下是不会相继出现的。然而，并不是钠的浸泡，重要的是所处温度下的时间。

如图 6-70 所示，随着获得数据的增多，很明显，辐照前的时效是得到 1%/dpa 肿胀率这种特性的最有效的方法。时效的作用并不总是单调的，在一些辐照条件下它有时也能使

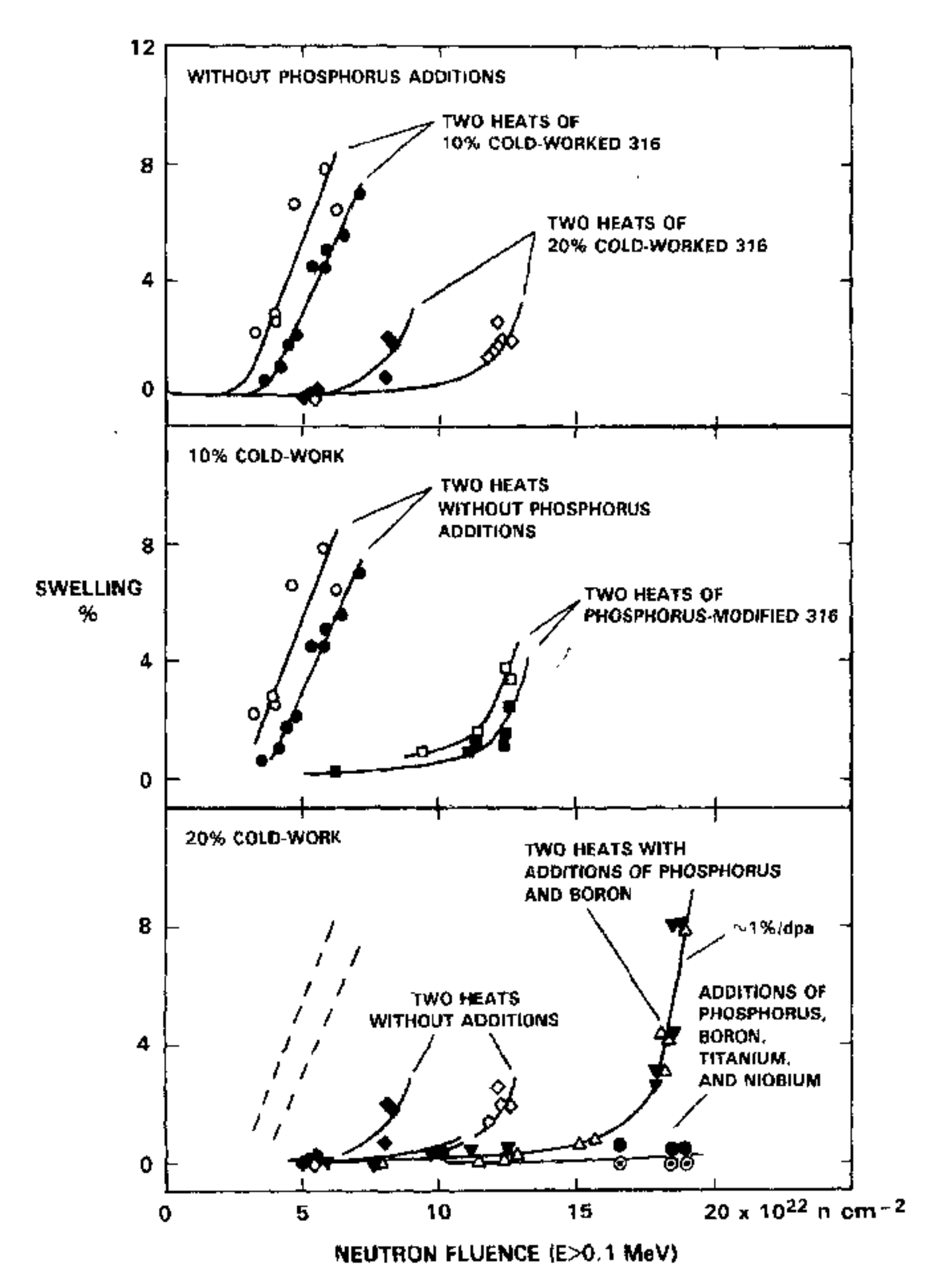


图 6-61　AISI 316 在 500±50℃下所产生的辐照肿胀变化与冷加工量及添加溶质元素的函数关系(Itaki 等,1987)

肿胀稍稍延缓,见图 6-71 所示。

一些时效研究结果中最令人意外的特点之一是退火材料的肿胀趋势有时也因为时效而加速,见图 6-68 及图 6-72。只根据位错密度对冷加工的依赖关系是难以解释这一行为的。如果研究位错行为与冷加工及时效的对应关系(见图 6-73),就发现时效常常产生与5%—10%冷加工材料相类似的位错密度,而时效及冷加工材料的肿胀行为常常很不相同。

• p. 472 •

后来 Brager 和 Garner(1979),以及 Garner 和 Porter(1982)表明了冷加工和时效两者

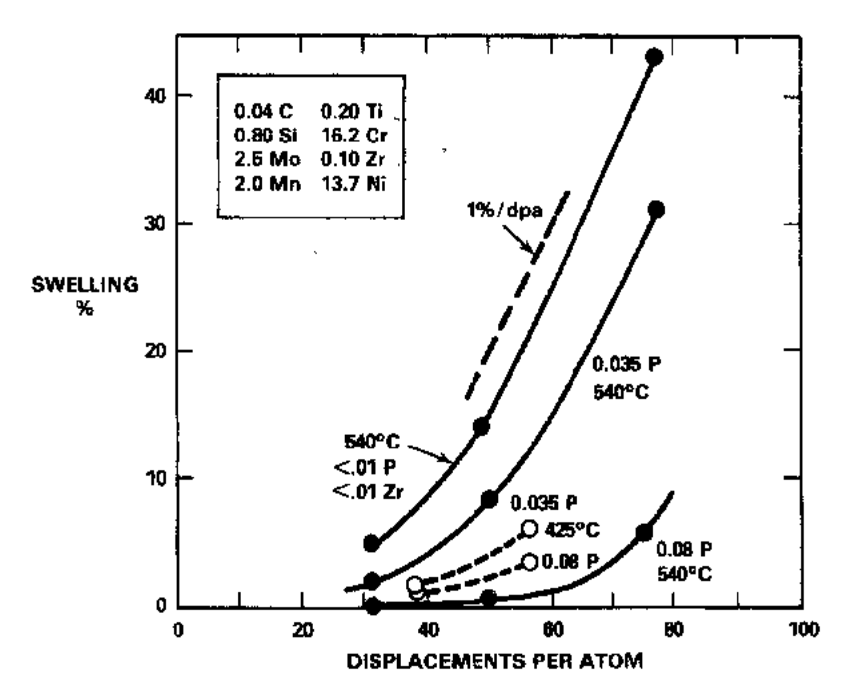


图 6 62 钛改性 316 钢在 EBR-2 中 425 及 540℃下辐照后含磷量对肿胀的影响(Garner 和 Brager，1985a)

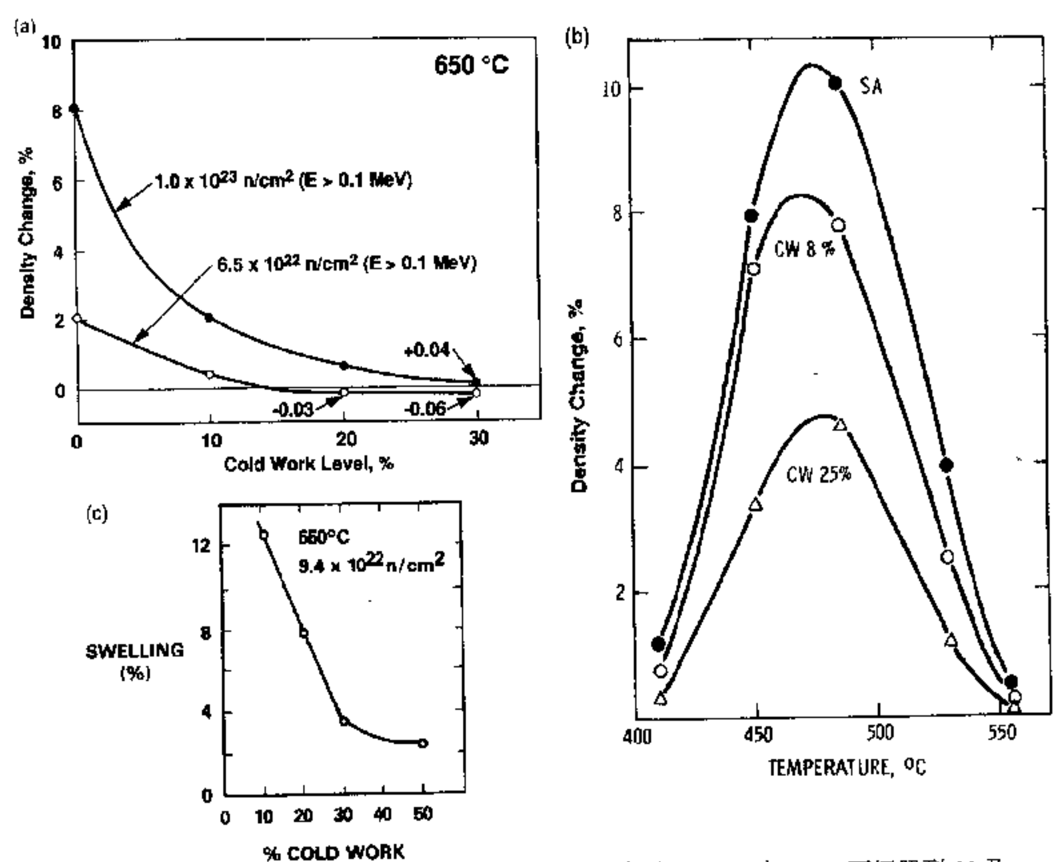


图 6-63 冷加工量对 AISI 316 肿胀的影响；(a)美国钢在 EBR-2 中 650℃下辐照到 33 及 50dpa (Brager 和 Garner，1979)；(b)法国钢在 RAPSODIE 中不同温度下辐照到 20 61dpaF (Dupouy 等，1978)；(c)日本钢在 RAPSODIE 中 550℃下辐照到 48dpa(Uematsu 等，1979)

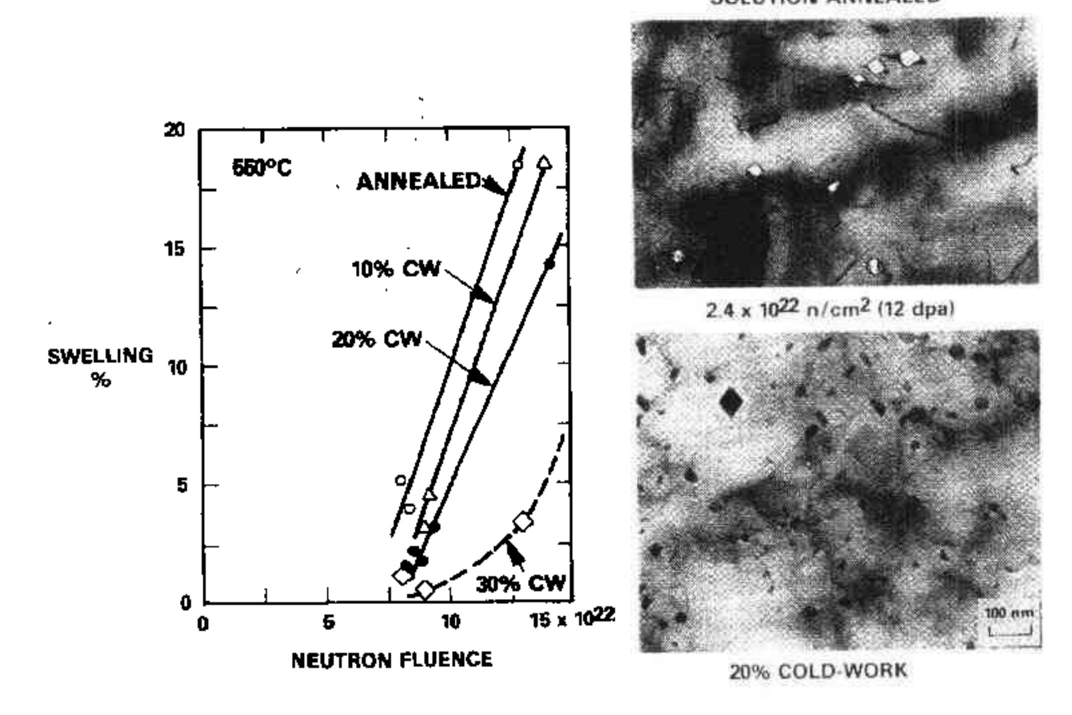


图 6-64　冷加工量对 AISI 316 在 550℃下肿胀的影响
(Appleby 等,1977)。注意冷加工也影响了沉淀的演变

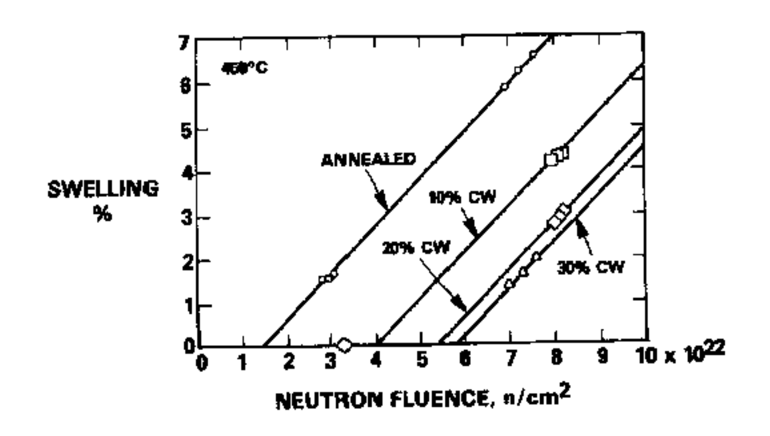


图 6-65　冷加工量对 AISI 304 在 EBR-2 中 450℃下辐照后肿胀的影响
(Busboom 等,1975)。注意与图 6-64 相比,较高的冷加工量使该影响减小了

都对溶质原子的分布及沉淀产生很大的影响,因此就影响到与此有关的合金基体显微化学的演变。辐照前的中温时效大大加速了碳化物及金属间相的形成。然而在较高的辐照温度下,初始位错密度也起着更直接的作用,原因是在这个温度范围内退火材料达到饱和的位错密度很慢。Garner(1993)以及 Garner 和 Edwards(1993)研究了无溶质的简单金属及合金中冷加工和时效的作用,它们不发生显微化学演变。发现在较低的温度下辐照时冷加工减少了肿胀,而在较高的温度及含镍量时,实际上使肿胀增加。更为重要的是还表明了,这种简单金属在冷加工后时效时产生了中等的位错密度,它在辐照时更为稳定,因而

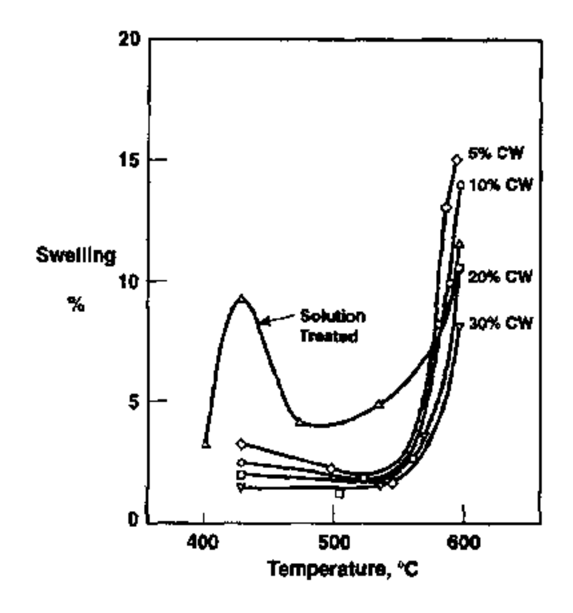


图 6-66　冷加工量对 M316 不锈钢在 DFR 中辐照到 50dpa(H/2)肿胀的复杂影响(Brown 等,1977)

图 6-67　冷加工量及 dpa 对 OKH16N15M3B (Fe-16Cr-15Ni-3Mo-B)在 BOR-60 中 447－547℃下辐照后肿胀的单调影响(Krasnoselov 等,1983)

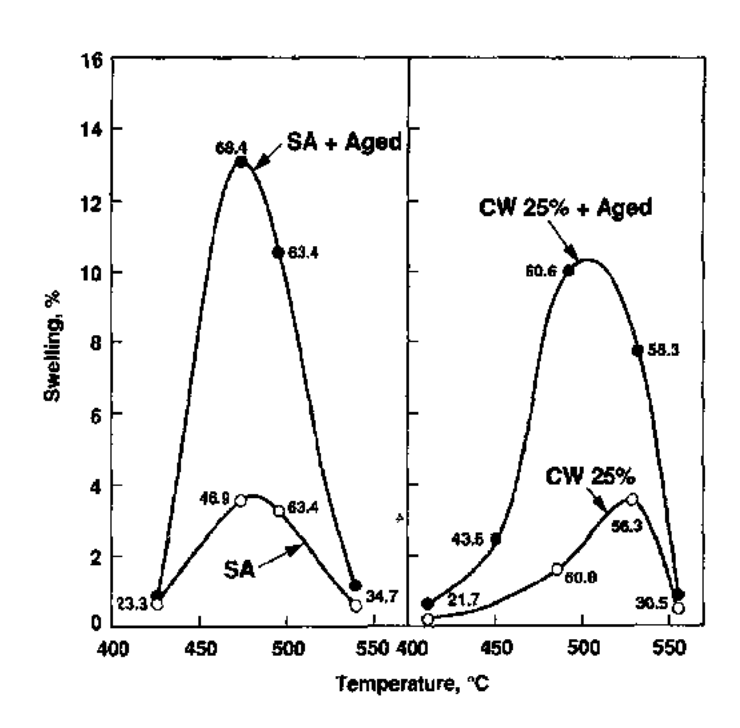


图 6-68　750℃时效 100h 对辐照肿胀的影响,左图材料为退火低碳 316 不锈钢.右图材料为 0.05wt%含碳量的冷加工 316 不锈钢.两者都在 RAPSODIE 堆中辐照(Dupouy 等,1978)。图中辐照的单位是 dpaF

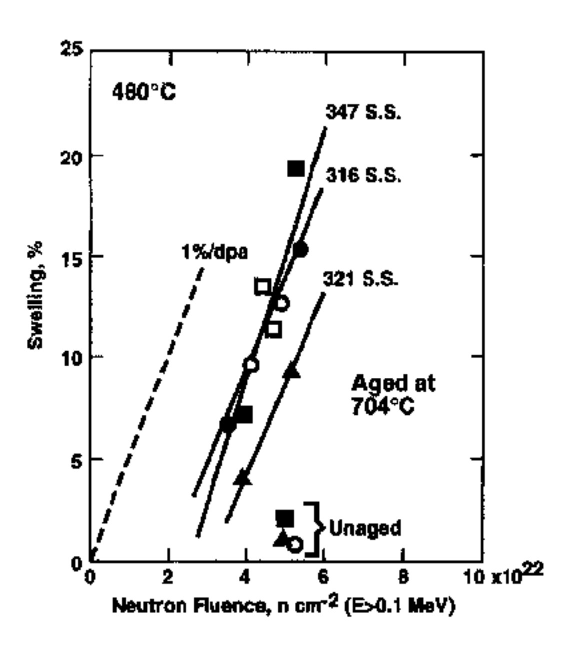


图 6-69 三种钢先在 704℃流动钠中长时间浸泡再在 EBR-2 中 480℃下辐照后中子诱发密度变化的比较(Busboom 等,1975)

很快达到饱和水平。这就使得在较高温度下肿胀开始较早,如图 6-74 所示,很可能这一现象是图 6-66 所示的冷加工对 FV548 在 600℃下肿胀的非单调影响的原因。类似行为在 400—550℃范围内并未出现。

· p. 474 ·

一些早期的肿胀研究中最令人意外的现象之一就是某些钢的最终退火温度对肿胀非常强烈的影响,其例子示于图 6-75 及 6-76。事后认识到,这个例子清楚地说明了温度对磷和碳这些元素分布的影响,结果影响了显微化学的演变。这类温度敏感性以极其难以捉摸的形式产生了同样强烈的影响,以至于过了很久才发现这点。Garner 等(1992c)证明了肿胀对于钢冷加工前所用的退火工序细节还很敏感,这是一个不同研究之间大不相同的变量,也几乎从未把它当作重要因素来考虑或报道。

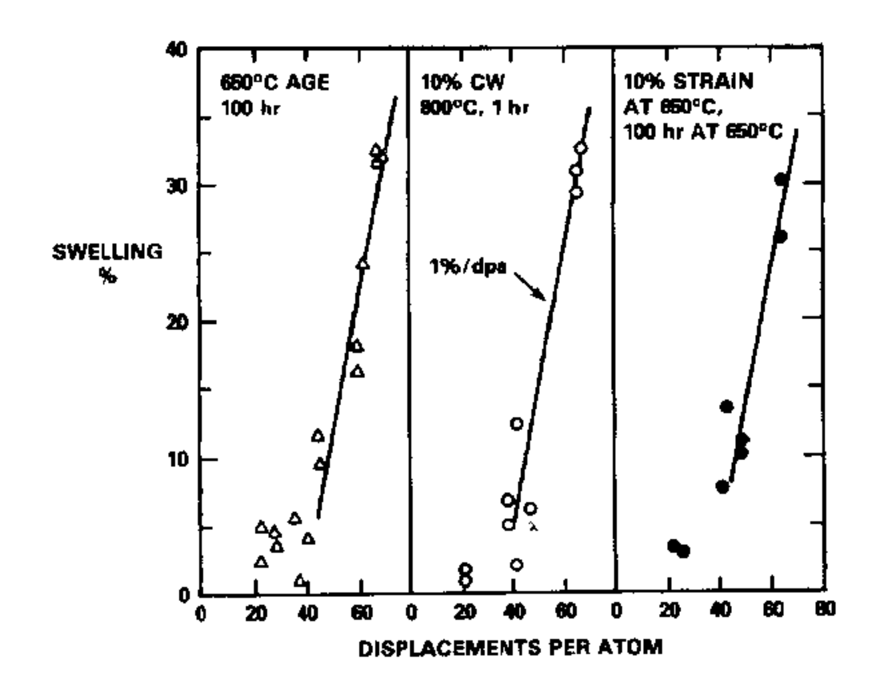


图 6-70 时效 OKH16N15M3B 在 BOR-60 堆中 400—550℃下辐照时 1%/dpa 肿胀率的早期发展(Krasnoselov 等,1983)

· p. 475 ·

一般而言,实验室中所用的冷加工方法与工业生产 LMR 包壳管或六方套管中所用

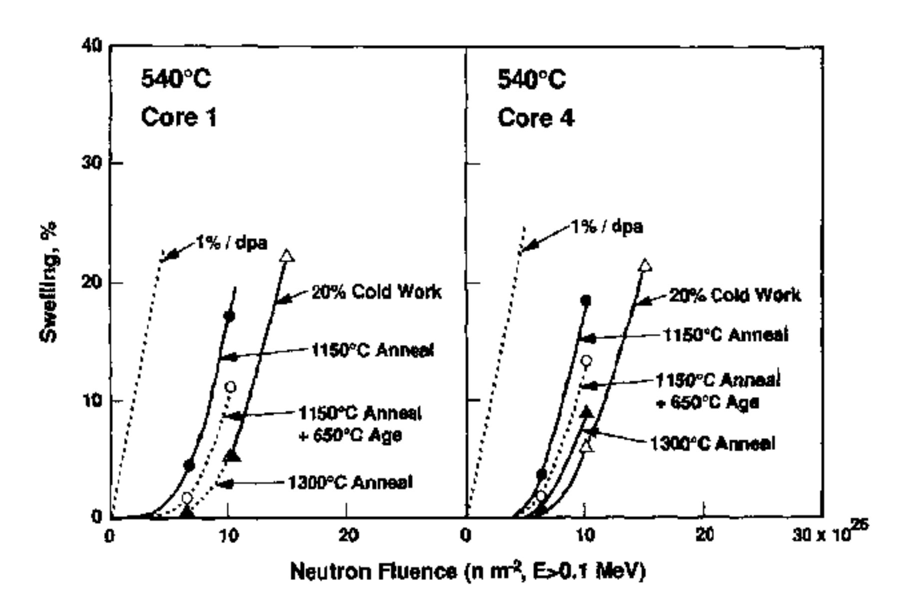


图 6-71　两炉名义成分类似的 AISI 316(用于建造 FFTF 的 Core 1 及 Gore 4)在 EBR-2 中 540℃下辐照后所观察到的肿胀变化与初始状态间的函数关系，表明了退火及时效的影响(Garner 等,1992c)

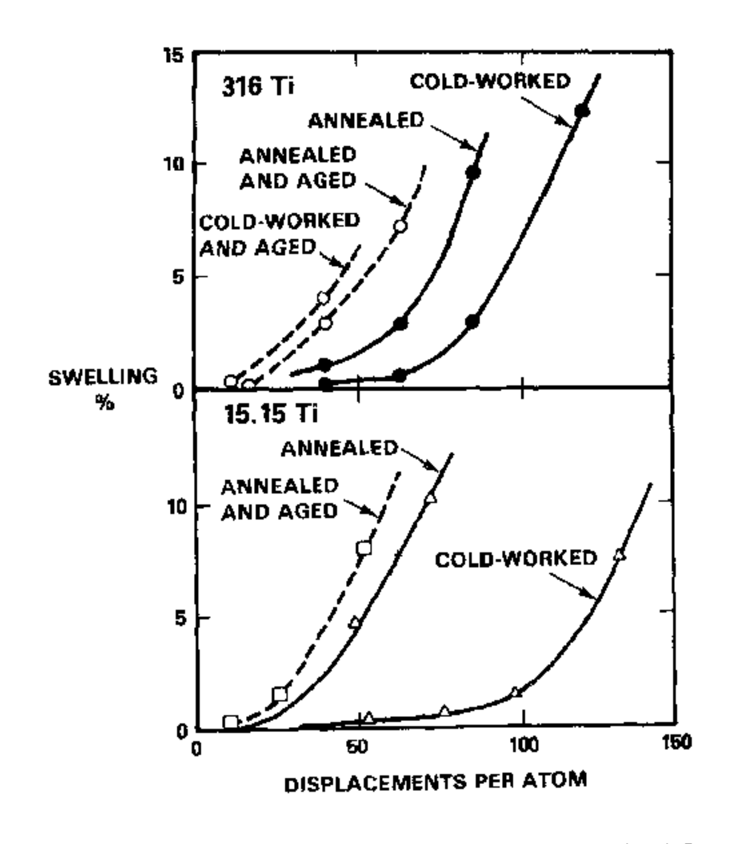


图 6-72　两种欧洲共同体钢在 PHENIX 堆中 500℃下辐照后初始状态对肿胀的影响(Ehrlich 等,1986)

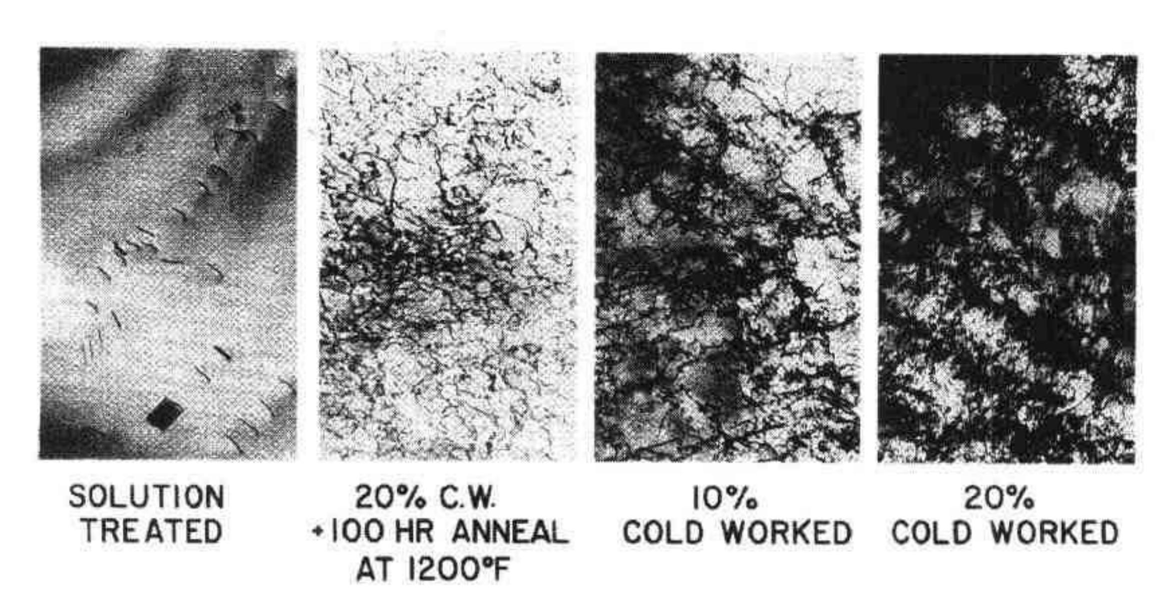


图 6-73　AISI 316 中所观察到的位错排列与冷加工量和时效的关系(Brager，西屋 Hanford 公司)

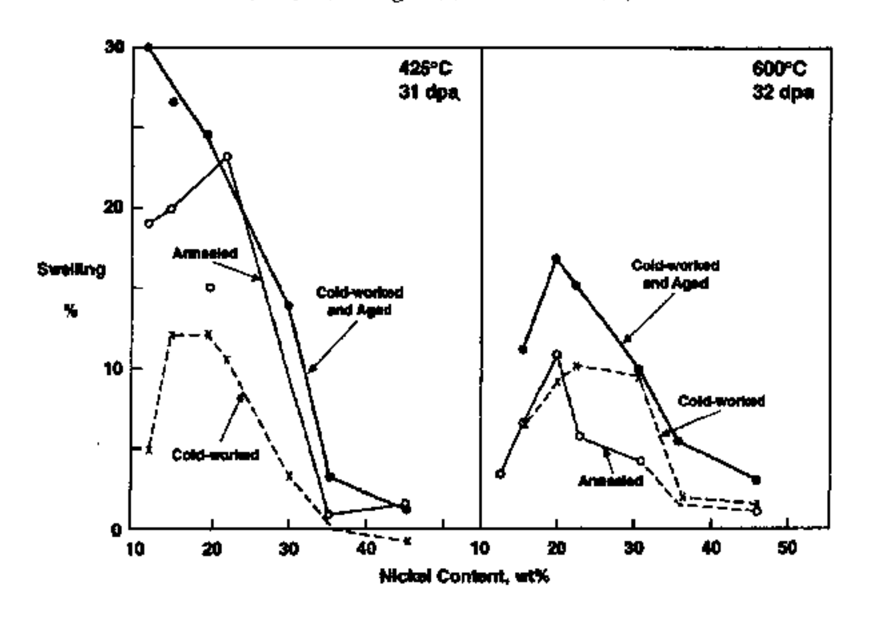


图 6-74　冷加工和时效对简单 Fe-15Cr-Ni 三元合金在 EBR-2 中辐照后肿胀的影响与温度的函数关系(Garner，1993)

的冷加工方法是极其不同的。一个主要不同点在于钢在冷加工前所经受的退火处理。由于冷加工组件的生产常常包含了多次的缩管阶段，这也就要求多次中间退火。这种"软化"退火的完成通常是让很长的管移动而通过一个较长的炉子。这样进料速度、炉子的气体气氛及温度分布不仅是重要的变量，而且其变化范围完全不代表典型实验室操作中所用的更长时间的退火和淬火方法。一炉 20%冷加工 AISI 316 在 EBR-2 中辐照后，中间退火温度对肿胀敏感性的影响如图 6-77 及 6-78 所示。在这一特定的实验中未发现进料速度是一个很敏感的变量，但对其它钢却可能非常重要。这一研究中解释钢的行为的依据是：(1)磷的作用来自于磷化物溶解对温度的依赖关系，以及(2)前一次通过加热炉而残留

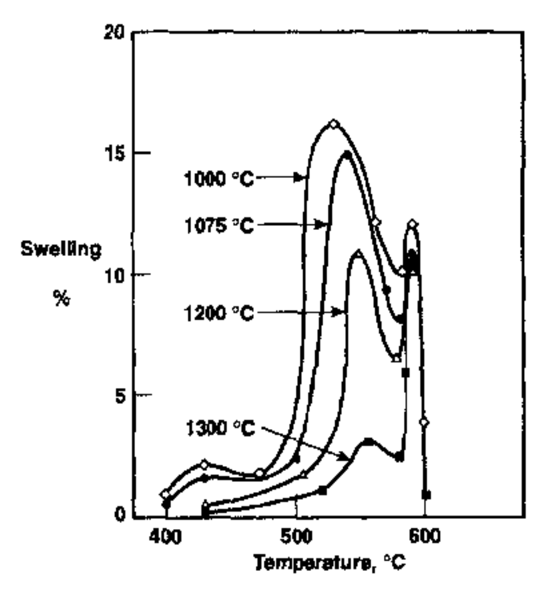


图 6-75 退火温度对 FV548 在 DFR 中辐照到 40dpa(H/2)后肿胀的影响(Brown 等,1977)

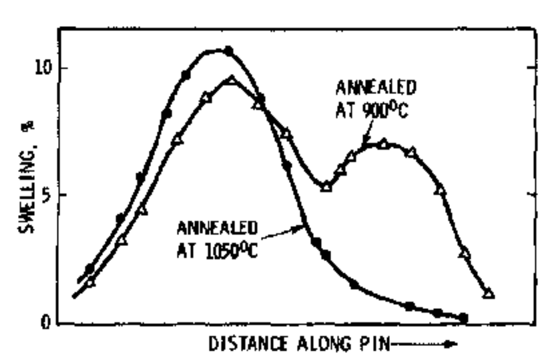


图 6-76 退火温度对 AISI 316 燃料棒在 PHENIX 堆中辐照后肿胀的影响(Boutard 等,1977)

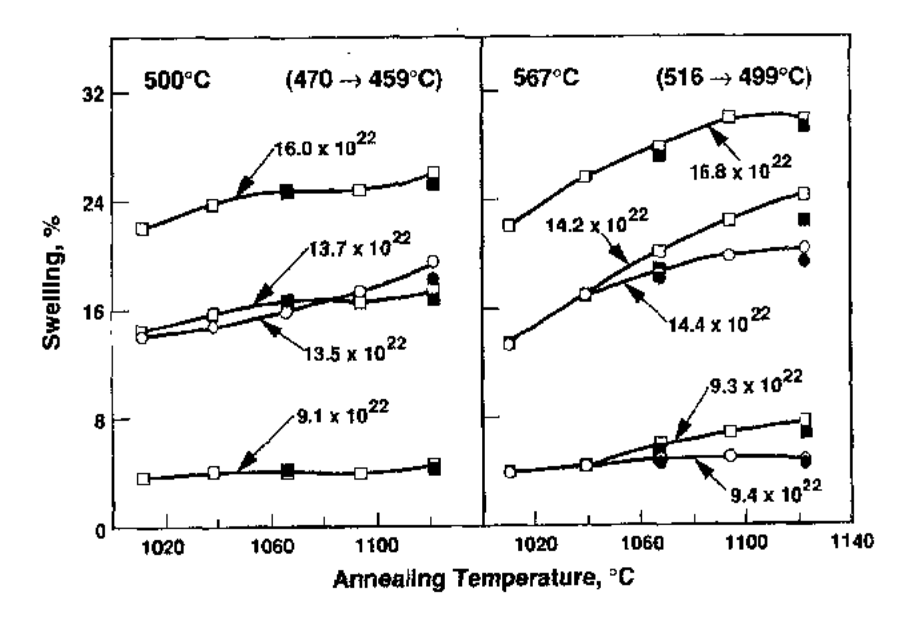


图 6-77 最终冷轧前软化退火温度对 20%冷加工 AISI 制 316 在 EBR-2 辐照后肿胀的影响。空心符号代表炉子进料速度为 20.3mm/s，实心符号为 15.2mm/s。该实验中辐照时温度缓慢下降，并未达到左上角上所标明的靶温(Garner 等,1992c)

下来的“有效”冷加工量。Garner 等(1992c)也引用这两者对碳化物形核的影响来解释所观察到的行为。

6.6.3.5 离位速率

早期带电离子的模拟研究中最常用的是根据速率理论而不是孕育期影响来解释。这

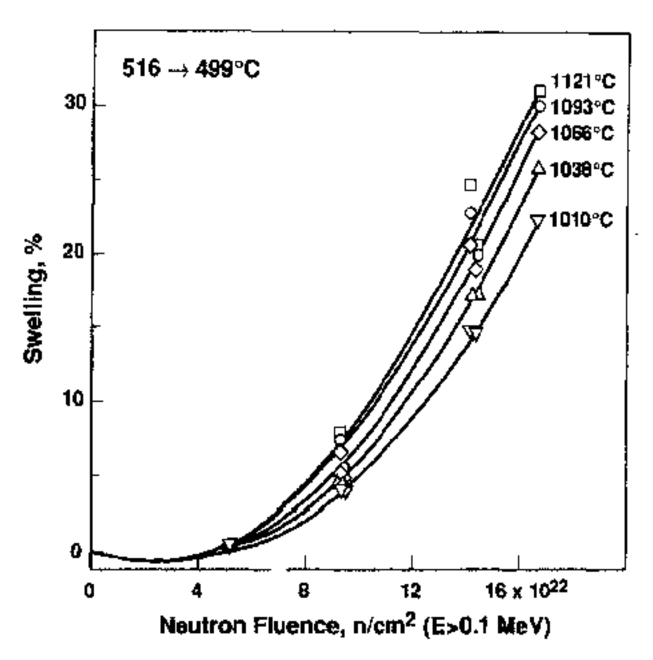


图 6-78　在决定 20%冷加工 AISI 316 在 EBR-2 辐照后肿胀瞬态区持续时间时，软化退火温度的影响(Garner 等，1992c)

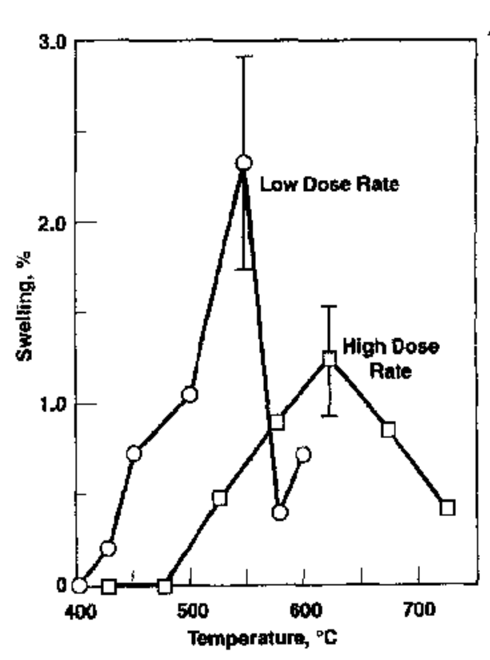


图 6-79　2.8MeV 镍离子以 7×10^{-4} 及 7×10^{-2}dpa/s 的离位速率辐照纯镍时所观察到的肿胀温度移动(Westmoreland 等，1975)

种研究中采用加速离位速率得出的一个著名结果是，离位速率每增加一个数量级就使肿胀温区上移 40—60℃(Bullough 和 Perrin，1972；Garner 和 Guthrie，1975)。因为那时认为肿胀率强烈地取决于温度，这样的"温度移动"会使肿胀发生很大的增加或减少，这又取决于辐照进行时的温区。

Westmoreland 等(1975)早期用带电离子的研究，确实表明了仅与离位速率的增加相联系的纯镍肿胀对温度依赖关系的变化，见图 6-79 所示。在其它带电离子研究中也得到了类似的结果，例如在铜(Glowinski 等，1976)和 AISI 316 不锈钢(Menzinger 和 Sacchetti，1975；Sacchetti，1977)中就是如此。后来 Porter 和 Hudman(1980)表明了退火 AISI 304L 在 385℃及 5%冷加工 AISI 316 在 400℃辐照时，其中子诱发肿胀都随离位速率的增加而降低。

当稳态肿胀率与温度间并没有很强的函数关系这一点变得明显时，就认识到了在大多数温度下离位速率的不同只能影响肿胀瞬态区的持续时间。Porter 和 Garner(1985)指出，沿着在 EBR-2 辐照的长 152cm 蠕变管长度上发展的肿胀和蠕变分布可以用离位速率分布对肿胀瞬态区持续时间的影响来解释。图 6-80 和图 6-81 表明，确实发现了较小的离位速率

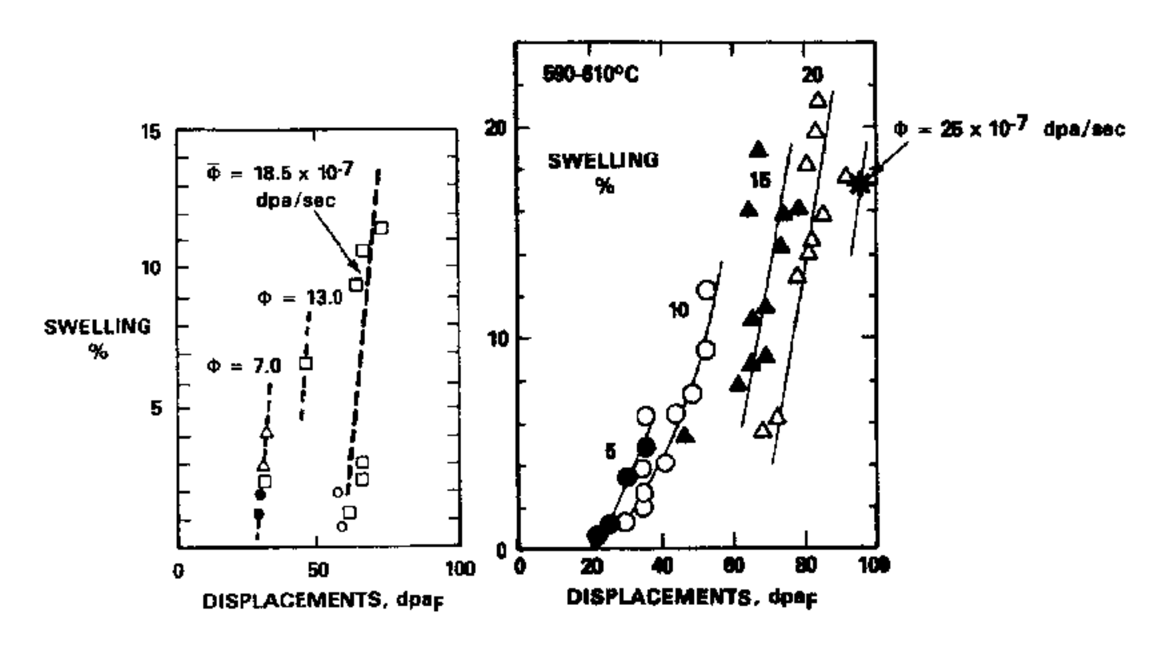


图 6-80 离位速率对肿胀的影响，左图中退火 AISI 316 燃料棒包壳经 RAPSODIE 堆 562℃下辐照，右图中 20%AISI 316 冷加工燃料包壳经 PHENIX 堆 590—610℃下辐照(Seran 和 Dupouy，1982，1983)

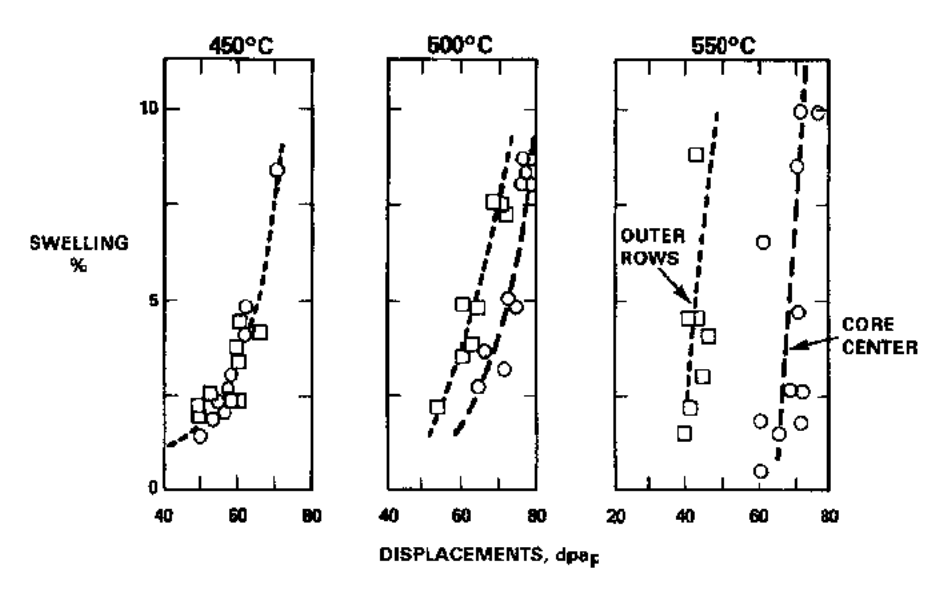


图 6-81 dpa 速率及时间对 RAPSODIE 堆的 AISI 316 燃料棒包壳肿胀影响的温度依赖关系(Seran 和 Dupouy，1982)

差异引起了较高温度下瞬态区持续时间的很大改变，但瞬态后的行为就没有很大的变化。

尽管预计在较高的离位速率下，缺陷的过饱和以及由此的空洞形核会加快，所以会出现较短的孕育期，然而离位速率的增加却常常使孕育期变得更长。认为这是由几种取决于速率的过程所引起的。首先，不同的沉淀顺序对离位速率(硅化镍)或保温时间(热稳定相)的依赖关系对合金基体的显微化学演变速率是十分重要的。例如，Boulanger 等(1983)

探讨了冷加工 316 的剂量率敏感性，并表明了随着离位速率的增加所形成的 Laves 相逐渐减少。肿胀也同时减少了。一些热力学稳定的小沉淀如磷化物在较高的离位速率下也倾向于溶解，因为这些沉淀的级联诱发溶解胜过了有助于其形成的传热过程的影响(Garner 等，1993e)。其次，位错和位错环的演变也取决于离位速率。Le Naour 等(1982)表明了在退火 AISI 316 中也有这一依赖关系。

6.6.3.6 温度

决定空洞肿胀与温度依赖关系是最近 20 年广为研究的课题，但这为同时出现的离位速率的强烈影响以及各种 LMR 中离位速率与温度间的固有耦合所干扰。许多其它变量对肿胀的很大影响也使得要把温度的单独作用分离出来更加复杂。现在看来对于一个给定的温度，可以定义瞬态及稳态肿胀两个区。然而在一个给定的离位速率下有三个分离的稳态肿胀温区，这里记为 1、2、3 区，如图 6-82 所示。

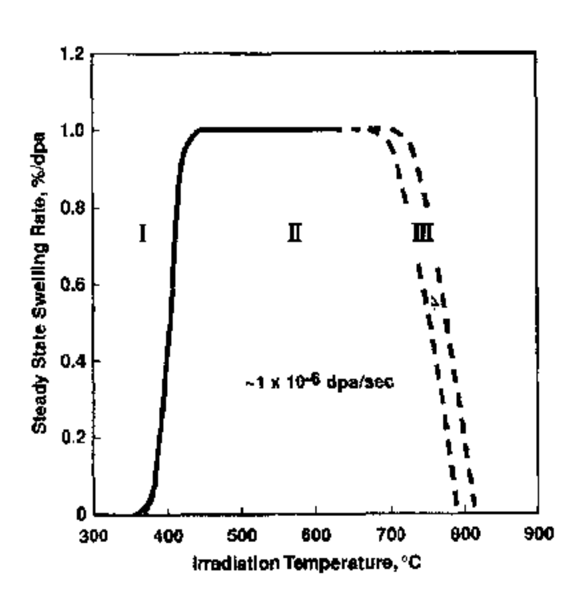


图 6-82 说明 AISI 316 中稳态肿胀率三个区的示意图。温区 3 的整个范围尚未确定

稳态肿胀的温区 1 所覆盖的范围是从发生肿胀的最低温度到开始出现 1%/dpa 平台(温区 2)的温度。最后温区 3 所覆盖的范围内肿胀率从 1%/dpa 降到零。· p.479 ·

传统上认为温区 1 的特点是，它由随温度的降低而增加的空位与间隙原子直接再结合趋势所控制。然而传统的速率理论中再结合对温度的依赖关系并没有大到足以产生观察到的肿胀对温度的依赖关系，近来这样的认识日趋成熟了。利用所测得的缺陷残存率(Rehn，1990)和传统的位错择优作用因子(Skinner 和 Woo，1984)，速率理论也不能在温区 2 导出 1%/dpa 的肿胀率。

Woo 和 Singh(1990，1992)提出了一个更强烈依赖于温度的称之为扩展择优作用概念的新过程。这个模型把间隙原子簇和空位簇形成与溶解的不同速率并入速率理论之中。Woo 等(1992)证明了扩展择优作用概念可以用于解释肿胀实验的许多特征。Woo 和 Garner(1992)以及 Woo 等(1993)还证明了将这一概念可类似地用于各种蠕变一肿胀实验。

Garner 和 Wolfer(1984)表明了，稳态肿胀率速率理论的描述极强地取决于所选用的空位迁移能的值。很多早期的论文采用了 1.4eV，而他们根据文献认为更正确的值是 1.1eV，由这个值得出的温区 2 肿胀率的特征是不怎么依赖于温度的。大多数采用 1.4eV 的早期研究企图再现在离子轰击实验中，以及来自 EBR-2 控制和安全棒套管的早期肿胀分布中所观察到的肿胀与温度间存在明显温度峰的特征。后来证明了这些强峰是由于离子轰击时注入的间隙原子作用及其表面集中效应，它们也有明显的温度依赖关系(Garner，1983)，还有 EBR-2 小堆芯截面上存在很大的离位速率轴向梯度而产生的失真现象

(Garner 和 Porter,1983)。Garner 和 Wolfer(1984)还证明了,只要两种温度依赖关系相类似,空洞及位错显微组织对温度的强烈依赖关系并没有反映在稳态肿胀率的温度依赖关系上。而这样的类似性已多次观察到。

· p. 480 ·

在几乎所有的肿胀理论中对温区 3 肿胀行为的描述和预计都是相似的,它们预计在较高的温度下从空洞所发射出来的空位开始超过了过饱和空位的流入。然而尚未最终确定在什么温度以上不出现肿胀,其原因是随着中子注量的提高肿胀的温度范围扩大了,这归因于较高温度下温度对肿胀孕育期的强烈影响。

但对大多数 LMR 的应用来说,肿胀瞬态期的持续时间是明显的肿胀温度依赖关系中最重要的决定因素。如同前几节中所述,这一参量不仅敏感于辐照温度,还敏感于其它很多影响了合金基体显微化学演变的变量。这一演变为两个独立的沉淀区所控制,这是一个引起长时间存在的错误观念的因素,该观念认为稳态肿胀率不仅强烈取决于温度,还随温度不同呈现出两个峰值。

Garner(1985)表明 DFR 中对各种 316 派生钢测得了肿胀率的明显"双隆起"(图 6-83),其部分原因是离位速率轴向分布的人为性,部分则归因于假定了在每个温度达到的最高注量水平时已处于稳态肿胀期的趋势。每个峰的曲率实际上只是代表了两个沉淀区中各自以缓慢化学演变支配的速率达到 1%/dpa 肿胀率的途径。如图 6-84 所示,一旦肿胀开始对每个隆起都有不同的向 1%/dpa 接近的速率。如同图 6-85 对 RAPSODIE 堆中辐照的退火 316 燃料棒所示,还发现在两个隆起内瞬态后的肿胀都有类似的速率。

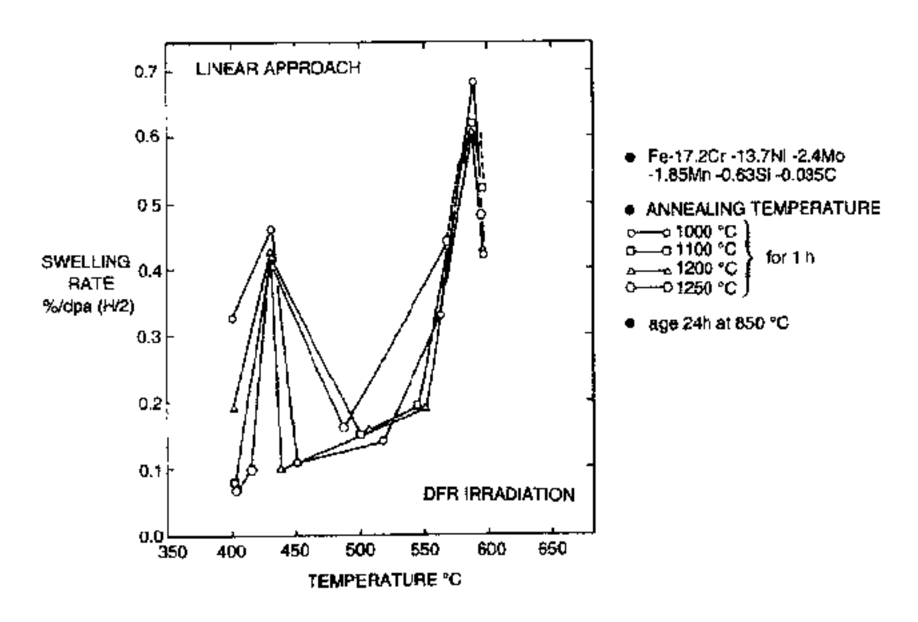


图 6-83 为 Gittus Watkin 和 Standring 所观察到及 Garner(1985)所汇编的退火及时效 M316 经 DFR 中辐照后得到的"双隆起"肿胀率分布。上面表示的"表观"肿胀率实际上有不同程度的低估,原因是基于不成熟的假定,即肿胀已达到了与离位剂量成线性比例关系的区域

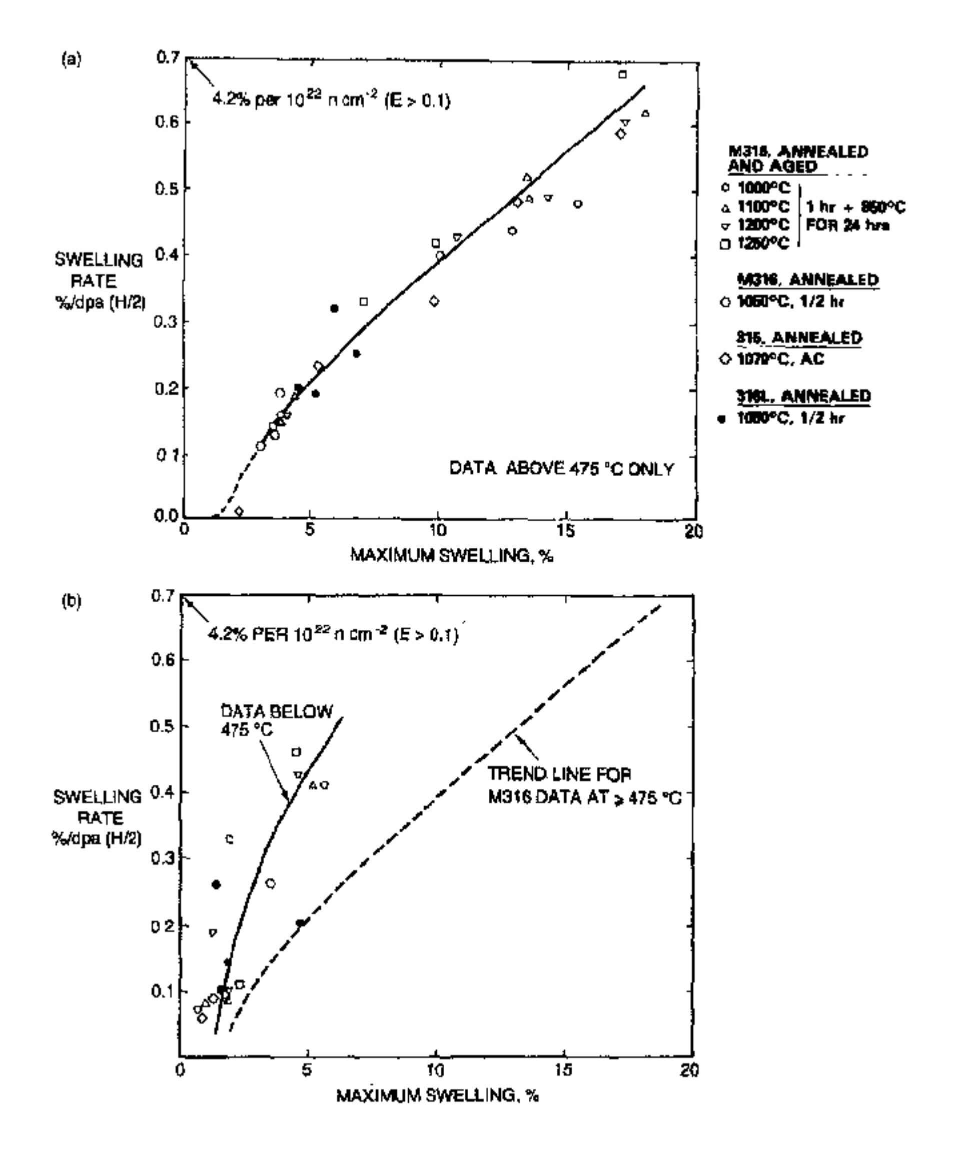


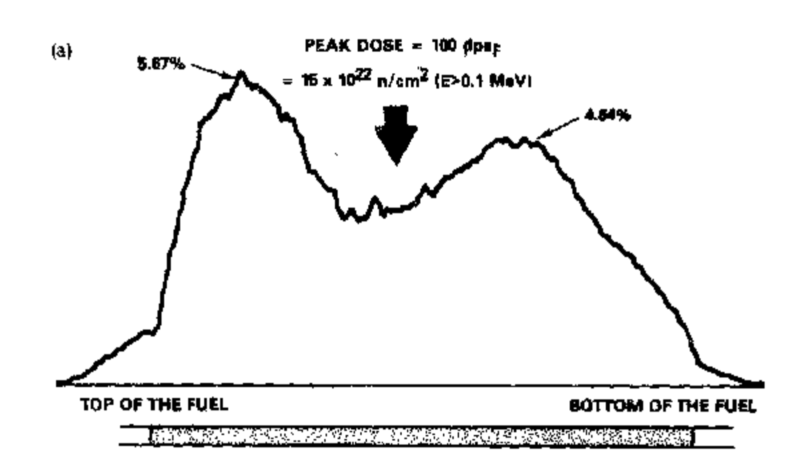
图 6-84 英国不同钢的“表观”肿胀率与最大肿胀率的关系曲线，辐照温度为：(a)高于 475℃和(b)低于 475℃(Garner，1985)。每一情况下肿胀率随肿胀量的增加而增加，并缓慢地接近于 1%/dpaNRT(0.7%/dpaH/2≈0.82%/dpaNRT)

6.6.3.7 温度史

·p.481·

辐照时温度的变化有时能对显微化学的演变产生明显的影响，因而对空洞肿胀及辐照蠕变两方面也都会产生影响(Chin 和 Straalsund，1978；Bates 和 Gelles，1978；Foster 和 Boltax，1980；Garner 等，1981b；Bates，1981；Yang 和 Garner，1982；Porter 等，1990)。最近一篇温度史影响的评述也表明了，很多针对显微组织的实验结果却为无意的或未认识到的温度变化所左右了(Garner 等，1993f)。

业已表明：温度逐渐地及突然地降低有时都会使 316 不锈钢肿胀的发生明显提前，如果该变化出现在肿胀瞬态区内则更是如此。已发现在较高温度下镍的偏聚及接着发生在较低温度下硅的偏聚是使 γ(Ni_3Si)相形核和长大很有效的方法(Garner 等，1981b)。早就



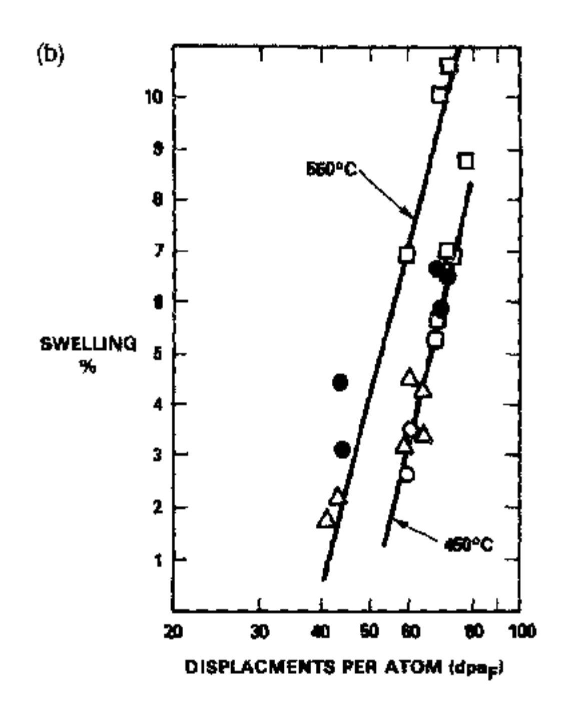


图 6-85 (a)退火 AISI 316 制造的 FORTISSIMO 堆燃料元件包壳经 RAPSODIE 堆中辐照后所观察到的双隆起肿胀分布(Weisz,1978);
(b)在两个峰处的肿胀行为(Leclere 和 Marbach,1979)

查明,其它情况下缓慢长大的该相的形成是典型不锈钢快速肿胀的前兆。

· p. 482 ·

辐照温度有意或无意的改变对肿胀的影响不仅都与所研究的钢种及温度变化的大小及方向有关,还取决于改变开始时所积累的中子注量。这一影响有时很小,但有时却很大。Yang 和 Garner(1982)表明了,如果温度保持在温区 2 中的话,温区 2 中瞬态后温度的增加或减少并不对已达到肿胀率的改变产生影响。然而 Porter、Wood 和 Garner(1990)证明了,瞬态后从温区 2 到温区 1 的变化会急剧降低稳态肿胀率,这反映了扩展择优作用概念对温度依赖关系的作用。这两种情况下温度变化前得到的显微组织对温度变化后的肿胀都没有什么影响,表明显微组织的细节对空洞肿胀的作用比原先预计的要小。

6.6.3.8 应力

关于应力对肿胀影响的错误观念所持续的时间比涉及到大多数其它变量的观念都长。如同 Garner 等(1981a)所评述的那样，由于所收集的各种数据间的相互矛盾，关于应力对肿胀可能起的作用争论了一段时间。最近 Hassan 等(1992)对应力增强肿胀的数据及理论描述方面提供了更详细的评述。

· p. 483 ·

应力影响奥氏体钢肿胀的首次结论性的证据是由 Bates 和 Gilbert(1975，1978)报道的，此后又为许多研究所证实。他们利用压力管证明了在比例弹性极限前，AISI 316 的肿胀对环向应力是线性的，而在较高应力下才减少。与退火状态比较，因此冷加工状态的线性范围能保持到较高的应力水平。尽管肿胀随应力的增加并不总是线性的，但 Garner 等(1981a)，Herschbach 等(1990，1993)以及 Shamardin 等(1990)都得到了类似的结果。Toloczko 等(1994)表明了铁素体-马氏体钢也呈现出应力增强肿胀的现象。

反映了当时流行的肿胀率强烈取决于温度和其它变量的错误观念，Bates 和 Gilbert(1978)把应力的作用模拟为肿胀率因流体静应力而提高。当然这意味着压应力会减少肿胀。

Garner 等(1981a)指出：从 AISI 316 和其它合金迅速扩大的数据库来看，这与张应力缩短肿胀瞬态区的作用更为符合。这一看法的正确性已为 Porter 等(1983)所证实，其它研究(Harbottle，1977；Khera 等，1980；Porter 和 Garner，1985；Seran 等，1990)也对此作了肯定。然而一段时间内仍然认为应力状态的流体静力部分是重要的变量，这意味着压应力状态会延迟肿胀的开始。

然而在包含了很大范围应力状态的一组实验中，阿贡国家实验室的 Hall(1978)研究了外加应力对肿胀的作用。未发表的初步结果认为，包括张应力、压应力、剪应力或混合应力的任何应力状态都会加速肿胀的开始，但这一实验并没有完成。后来证明了这个看法是正确的(Sahu 和 Jung，1985；Lauritzen 等，1987)。由于决不可能进行纯流体静力的试验，

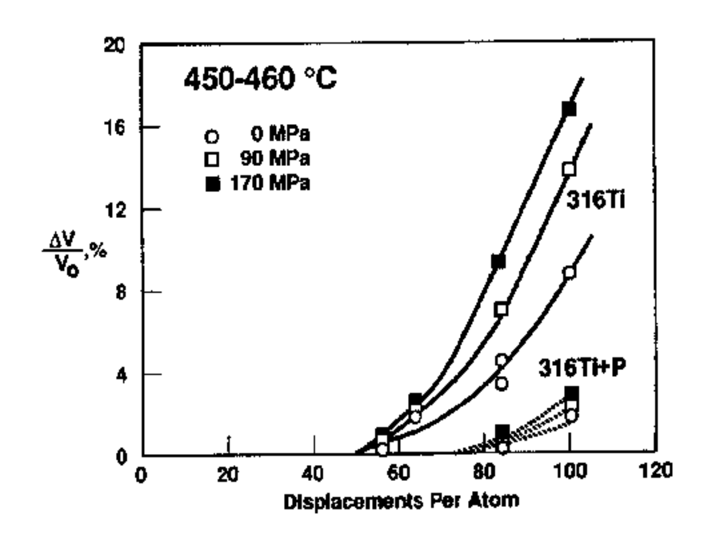


图 6-86 两种改性 316 不锈钢以压力管的形式在 PHENIX 堆中辐照时应力对肿胀的影响(Dubuisson 等，1992)

这就指出应力状态的偏应力部分极可能是重要的变量。这一发现预示了肿胀和辐照蠕变之间有紧密的联系，因为后者也与应力状态的偏应力部分相对应。

起初认为在较低的辐照温度下应力对肿胀的影响可以忽略不计，而在 550℃以上就急剧增加(Garner 等，1981a)。然而看来在所有的温度下应力都使肿胀增加了，但在较低的辐照温度下应力所施加的影响比较缓慢。图 6-86 所示的是一个典型的例子。这一很新的见解对 90 年代初 Garner 及其同事们所作的辐照蠕变实验结果的分析有很大的影响。

6.6.4 辐照蠕变引起的应变

6.6.4.1 辐照蠕变介绍

·p.484·

在较高的 LMR 工作温度下热蠕变潜在的有害影响是早已知道并为工程界所关心，但和空洞肿胀的发现一样，并没有预料到在较低的温度辐照时蠕变会以数量级增加。图 6-87 和 6-88 表明，在低于热蠕变区的温度下，辐照蠕变速率能与典型热蠕变条件的速率相比。对于较低的辐照温度来说，蠕变增强的程度最大，随着温度接近热蠕变区辐照增强蠕变的效果下降了。尽管这一增强的原因部分是来自辐照诱发位错及沉淀显微组织的变化，但主要还是由于过饱和程度极高的间隙原子和空位两者的存在。图 6-89 表明与辐照蠕变相联系的实测激活能，它代表的是与间隙原子有关的过程，而不是在热蠕变区所观察到的与空位有关的过程。

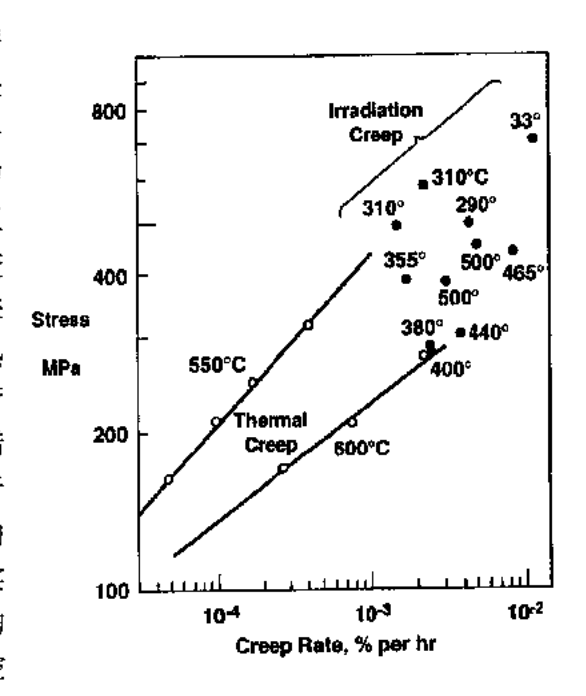


图 6-87 中子辐照对退火 Kh16N15 钢蠕变速率的影响(Logunstsev 等，1984)

尽管已经提出了很多蠕变机理，大部分机理属于有关显微组织部分并包含缺陷的几个大范畴之中。Matthews 和 Finnis(1988)对这些机理提供了最详尽的评述，并按其合理程度作了评定。Garner 和 Gelles(1988)基于无肿胀试样的显微组织观察结果，表明了与 SIPA 概念相联系的机理看来是代表了典型 LMR 关心的剂量、离位速率和温度条件下控制辐照蠕变速率的最可能的过程。所提出的其它过程大多也可能有所贡献，但看来不是速率的控制因素。

·p.485·

常常有一种趋势，把辐照蠕变和热蠕变分别处理然后直接叠加的过程，但是情况更为复杂，这主要是由于热蠕变的每个不同阶段都能因辐照诱发显微化学及显微组织的演变而发生改变。虽然 Lovell 等(1981)和 Gilbert 等(1987)报道说辐照看来推迟了 20%冷加工 AISI 316 热蠕变第三阶段的开始出现，其他研究者却发现辐照一般都使热蠕变加速

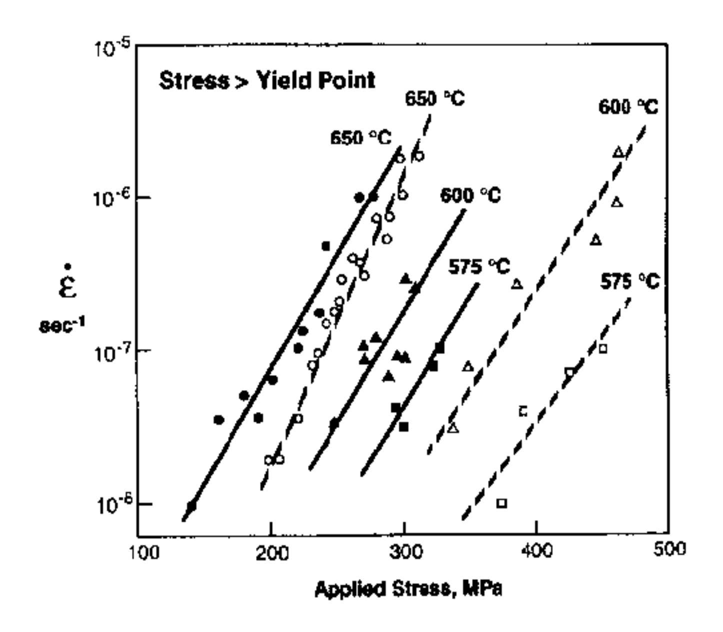


图 6-88 辐照(实线)对在 SM-2 堆中 575 及 600℃下和在 RBT-6 堆中 650℃下退火 03Kh20N45M4BCh 热蠕变(虚线)的影响(Grabova,1986)

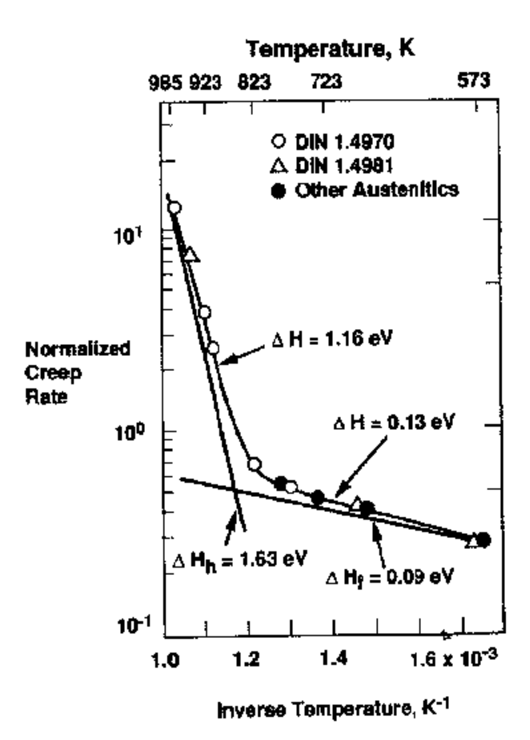


图 6-89 Wassilew 等(1987)对堆内蠕变数据的分析,表明缺陷控制的速率随温度而变化,空位的体迁移激活能为 1.63eV,间隙原子的体迁移激活能为 0.09eV

(Wassilew 等,1987;Shibahara 等,1993)。加速热蠕变的一个明显的例子见图 6-90 所示,图 6-91 给出了其蠕变断裂寿命的结果,但是看来延缓或加速热蠕变有可能取决于钢种、其初始热机械状态和辐照条件。Garner 等(1993c)表明了冷加工产生储能及显微组织对其释放的抗力在奥氏体钢高温蠕变行为中特别重要。

· p. 486 ·

由于 LMR 设计宗旨要求避开热蠕变的温度-应力区,这节的其余部分将集中于辐照蠕变。由于这一现象对 LMR 及其它反应堆设计的重要性,已开过许多会议其主要内容就集中于辐照蠕变(见 J. Nucl. Mater. ,Vols. 65,90 和 159),还有许多别的学术研讨会,辐照蠕变也是其主题之一。此外也已定期发表了关于辐照蠕变测定的评述(Gilbert,1971;Harries,1977;Ehrlich,1981;Coghlan,1986;Simonen,1990)。

许多论文对这一课题的评述说明我们对辐照蠕变的理解一直在不断地发展,甚至在本章写作时还出现了重大的修改。然而与我们对空洞肿胀的理解相比,所提出的蠕变观念还是

相当落后的，其原因是多方面的：

(1)与其它类型的辐照实验相比，进行蠕变实验的费用更加昂贵，所占的反应堆空间也大。由于这些限制要求在实验上作出牺牲，有时就掩盖了蠕变-肿胀关系的一些重要特性。

(2)Clerk 等(1984)表明了，除非蠕变和肿胀的预计是出自同样的实验内，肿胀对环境及材料史变量的极强敏感性会使蠕变-肿胀关系模糊不清而得到互相矛盾的表达式。早期实验倾向于把蠕变和肿胀分开来研究。

(3)上节所讨论的早期对肿胀的错误观念也反映在同时产生的对蠕变的认识上。另外，把与沉淀有关的体积变化及应力增强肿胀这些非蠕变应变分离出来十分困难，这使得情况更为复杂。

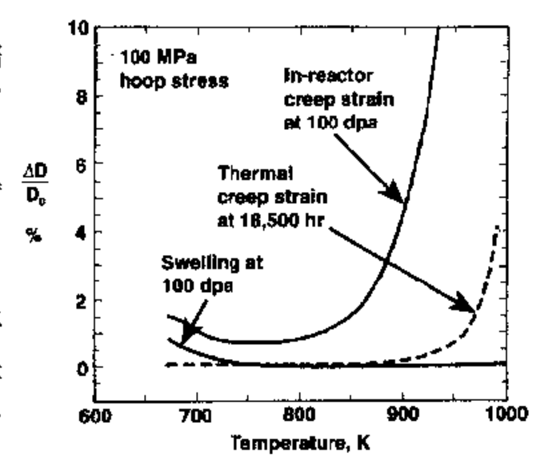


图 6-90　20%冷加工 PNC316 加压管在 FFTF 中辐照后所观察到的直径的应变(Shibahara,1993)。图中还给出了类似时间及相同应力水平下的热蠕变应变

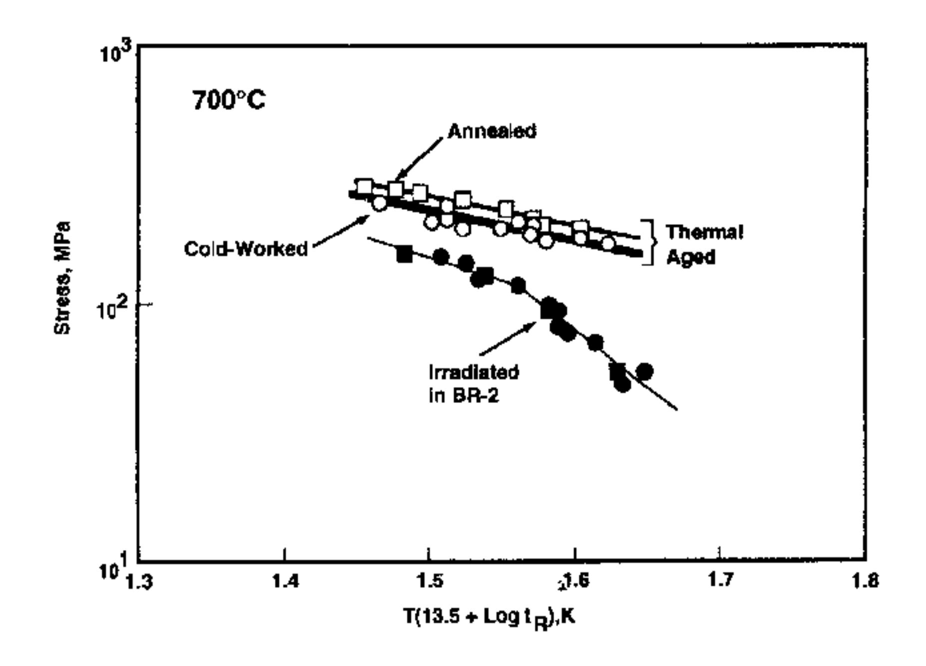


图 6-91　初始状态及辐照对 700℃下 DIN1.4970 应力断裂行为的影响(Wassilew 等,1987)

(4)LMR 中中子注量率和温度分布的紧密联系常常掩盖了这两个密切相关变量的独立作用。

(5)一个最新的认识即认为作为最广泛蠕变研究基础的一些根本而又很合理的假定却有难以捉摸的缺陷。这些假定是：

(a)薄壁气压管是燃料棒包壳极好的模拟。

(b)蠕变应变速率与应力有线性关系。

(c)为了更好测定蠕变应变而将应力增加到超过燃料棒的典型值时，并不会严重干扰这一模拟。

无论分开来还是合在一起，这些假定随着肿胀的增加而逐渐变得更不完善(Garner 等，1994)。一个重要的后果是燃料棒的应变通常不能用压力管的应变来预计(Seran 等，1990；Garner 等，1987)。在较低应力水平下预计六角套管的行为也出现了类似的困难(Bump 等，1973；Shields，1981；Foster 等，1993)。

用充气加压管来进行堆内蠕变试验有两个主要的方法，对这两类试验不同结果的分析导致了关于肿胀-蠕变关系的最近见解(Garner 等，1994)。在法国 LMR 的方法中，把许多短管焊在一起形成长的燃料棒以插入子组件中。在棒从反应堆取出来时测定其直径的变化，然后切开管子取其薄片，测定其密度的变化(Seran 等，1990)。要测量不同的应力和 dpa 水平时，需要使用不同燃料棒上的其它管子。这个办法可以测定应力增强肿胀的实际程度，但由于测得的是整个辐照期间的平均肿胀率，所以无法知道达到这种肿胀的具体途径。对具有很长肿胀孕育期的钢来说，这意味着大大低估了其最终瞬时肿胀率。这一方法也包含了离位率及温度变化的较大影响，使得相当分散的数据进了数据库。

起初美国 LMR 试验是以类似的方法在 EBR-2 中进行，但是没有焊接(Gilbert 和 Chin，1981)。EBR-2 子辐照容器的尺寸很小，要求具有不同应力水平的名义上相同的管在不同的位置接受辐照，有时要从一个辐照段变到下一个，从而造成了数据很大的分散度。在给定的辐照段辐照后不破坏管子，在测量了直径后重新插入堆中继续辐照。一个类似的方法在 EBR-2 中用了一米长的管子，其分散度大大下降了，可以研究沿着管长上不同注量率的影响(Walter 等，1977)。然而在 EBR-2 中无论长管还是短管都未严格确定及控制温度。

• p. 488 •

在较大的 FFTF 堆芯内所进行的短管实验中，由于不同应力水平的所有管子是在一个严格确定并精确控制的温度下并排辐照，所以数据的分散度大大减少了(Puigh 和 Schenter，1985)。由于也是测量管径后再返回堆中继续辐照，也减少了数据的分散度。这就比较容易去确定瞬时直径变化率和更好说明蠕变对参数的依赖关系。但是这和 EBR-2 其它方法的弱点是没有确定应力影响下的肿胀率。基于 Garner 等(1981a)的早期工作，假定温度低于≈550 C时肿胀因应力增强很小，还假定应力增强的增量能够算作蠕变贡献并不会对后果产生大的影响。遗憾的是该假定掩盖了肿胀对蠕变现象强烈的后期反馈作用。

然而，早期研究取得的许多辐照蠕变数据是采用了不同于加压管的方法。这些技术包括拉伸试样、弯曲梁、螺旋弹簧、应力松弛试验及实际反应堆部件的测量。Harries(1977)及最近的 Coghlan(1986)对每种技术的相对优缺点作了总结。

直到最近，由这些不同技术得到的数据而提供的辐照蠕变描述还是相当简单的。可以把 LMR 感兴趣温度下的辐照蠕变应变描述成由几个次要的贡献(与沉淀有关的尺寸变化、以及因位错环的形成或冷加工诱发的位错弛豫及重排而造成的蠕变第一阶段)和两个主要的贡献所组成。主要的贡献是用蠕变柔量 B_0 这一与空洞肿胀无关的量，以及一个肿胀所驱动的蠕变组份来描述。尽管肿胀对材料种类和环境变量很敏感，看来瞬时蠕变速率只与外加应力和瞬时肿胀率成正比。瞬时蠕变速率 B 的主要组份可表达为：$B=\dot{\bar{\varepsilon}}/\bar{\sigma}=B_0+D\dot{S}$，这里 $\dot{\bar{\varepsilon}}/\bar{\sigma}$ 是单位应力和 dpa 的有效应变率，σ 是有效应力，对加压管它是

$(\sqrt{3}/2)\sigma_{hoop}$，$B_0$ 是蠕变柔量，D 是蠕变-肿胀耦合系数，还有 $\dot{S}$是单位 dpa 的瞬时体肿胀率(Ehrlich，1981；Garner，1984)。据认为这一表达式对奥氏体及铁素体钢是同样有效的，但有关铁素体合金的数据还相当有限(见 Puigh 和 Gelles，1989)。

法国 LMR 计划对蠕变-肿胀关系采用了一种改进的表达方法，即 $A=\dot{\bar{\varepsilon}}/\bar{\sigma}=B_0+\alpha\dot{S}$。然而从实际得来的参数 α 和 D 并不相等。这是因为法国加压管或燃料棒的肿胀只是在辐照结束时才测量一次。因此 α 是 D 的一个平均值，它和整个辐照期内的平均肿胀率 $S/(\phi t)$ 是同时确定的。这与美国方法大不相同，美国方法中管径是在不同注量下多次测得的，这就使瞬时直径变化率的确定比较容易了。如果 D 不是肿胀量或肿胀率的函数，α 和 D 应该是相等的。

· p. 489 ·

不管使用哪种方法，这种关系设想只要肿胀不停止，蠕变就要继续进行下去，还设想 D 对于注量率、应力和总肿胀来说是不变的。如同后述，当空洞成为显微组织中占优势的特征时，这两种设想都是不成立的。现在看来存在着四个分离的辐照蠕变区，它们称之为瞬态蠕变区即蠕变第一阶段、无肿胀的稳态蠕变区即蠕变第二阶段、肿胀增强蠕变区和反馈占优势的"消失"蠕变区。包括显著肿胀的铁素体合金的蠕变实验一直还未进行。

6.6.4.2 无肿胀时的辐照蠕变

辐照蠕变第一阶段的特征是开始时蠕变速率很高，其后随着继续辐照而降低。蠕变速率最终趋近于"稳态速率"，这个速率一直保持到空洞肿胀出现为止。后一阶段常称之为蠕变第二阶段，其特征是它的速率比同一温度下产生的热蠕变速率大得多，如图 6-92 所示。注意最初热蠕变速率是负值，这反映了在这种钢中出现了与碳化物有关的致密化。

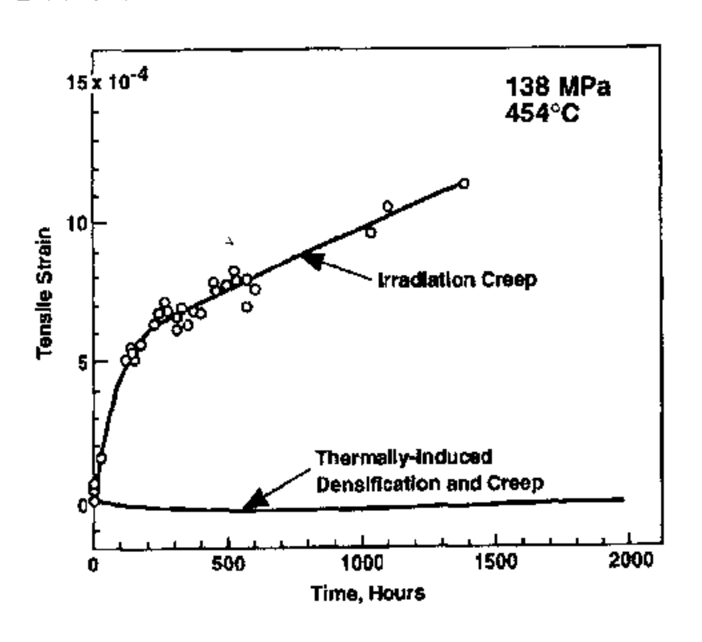


图 6-92 20%冷加工 316 不锈钢在热时效或在 EBR-2 中子辐照时单轴试验所观察到的蠕变速率的比较(Gilbert 等，1972)

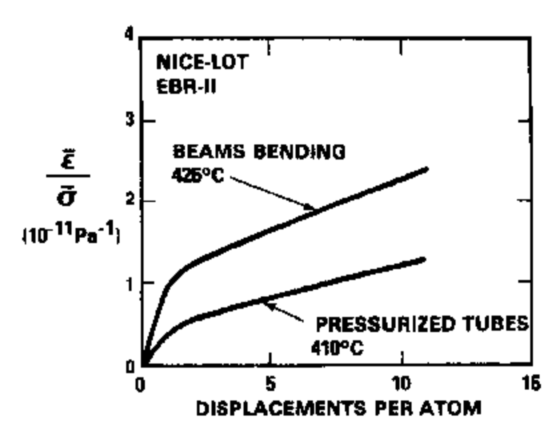


图 6-93　20%冷加工 316 不锈钢悬臂梁及加压管都在 EBR-2 中辐照后蠕变的比较（McSherry 等，1978；Puigh 等，1982）

如同 6.4 节所述，蠕变第一及第二阶段包含了准稳态或饱和位错显微组织的发展，其特征是应力诱发 Burgers 矢量的各向异性分布(Garner 和 Gelles，1988)。趋近饱和状态所需要的时间不仅取决于应力状态和辐照条件，还取决于相对已有显微组织应力状态的取向，这种显微组织通常表现为实际上的织构。因此如图 6-93 所示，在名义上辐照条件相似的同一钢中，当用不同的形式进行蠕变试验时，会发生不同蠕变值的瞬态区。然而在给定的应力水平下第二阶段的蠕变速率却是非常类似的。

• p. 491 •

与析出相有关的尺寸变化常常掩盖了蠕变第一和第二阶段的数值，如图 6-94 所示，该变化是钢的成分、初始状态及辐照温度的函数。注意在这个图中，如果只得到每条曲线的最终数据点的话，就会得出 B_0 是应力、温度、成分、初始状态等的函数的结论。在低中子剂量下相变对应变的不同贡献或许解释了已发表的蠕变柔量测定值间很大的差别，其典型范围为(0.5—4.0)×10^{-6}MPa^{-1} • dpa^{-1}。

由于沉淀常常敏感于温度和离位速率，有时还敏感于应力水平，这能导致 B_0 对那些不反映蠕变真正本性的变量的明显依赖关系。例如 Schule 和 Hausen (1994) 表明 AMCR 7763蠕变第一阶段对应力强烈的依赖关系大概几乎完全是 TiC 沉淀在应力帮助下的形成及取向所致。沉淀对应力的依赖关系还常常导致应力指数在低注量的情况下大于 1.0(Hausen 等，1988)。

• p. 192 •

图 6-95 和 6-96 是沉淀可能对蠕变系数产生影响的另外两个例子。注意在后一图中作为温度函数的蠕变柔量看来从 1 变到 2.5×10^{-6}MPa^{-1}dpa^{-1}。虽然这可能反映了沉淀对温度的依赖关系，但在相同的温度范围内离位速率还相差七倍。这说明了蠕变实验设计和分析中的一个共同问题。

要分开温度和离位速率对 B_0 测定值的不同影响通常是很困难的，其原因是在大多数辐照装置中这些变量是同时变化的。很多早期的研究不能将这些变量分开，图 6-97 所示就是一例。Kruglov 等(1980)最早提出了蠕变速率与离位速率无关的结论，由于在较低温度下所得到的离位速率数据较低的趋势使得这一结论不大可靠。Gilbert 和 Blackburn (1970)用从多种反应堆及不同离位速率和温度得到的蠕变数据也有类似之处，但其结论现在还是靠不大住。

当辐照温度变化而不使离位速率明显改变时，在两种冷加工型 316 钢中没有发现 B_0 对温度有很大的依赖关系(Grossbeck 和 Horak，1988)，见图 6-98。以一个恒定的离位速率在 HFR 中辐照的 AMCR 0033 中发现了蠕变速率与温度无关的类似结论(Hausen，1988)，如图 6-99 所示。

然而在入口温度低于 300℃的较低温特征反应堆，的确出现了辐照蠕变对离位速率

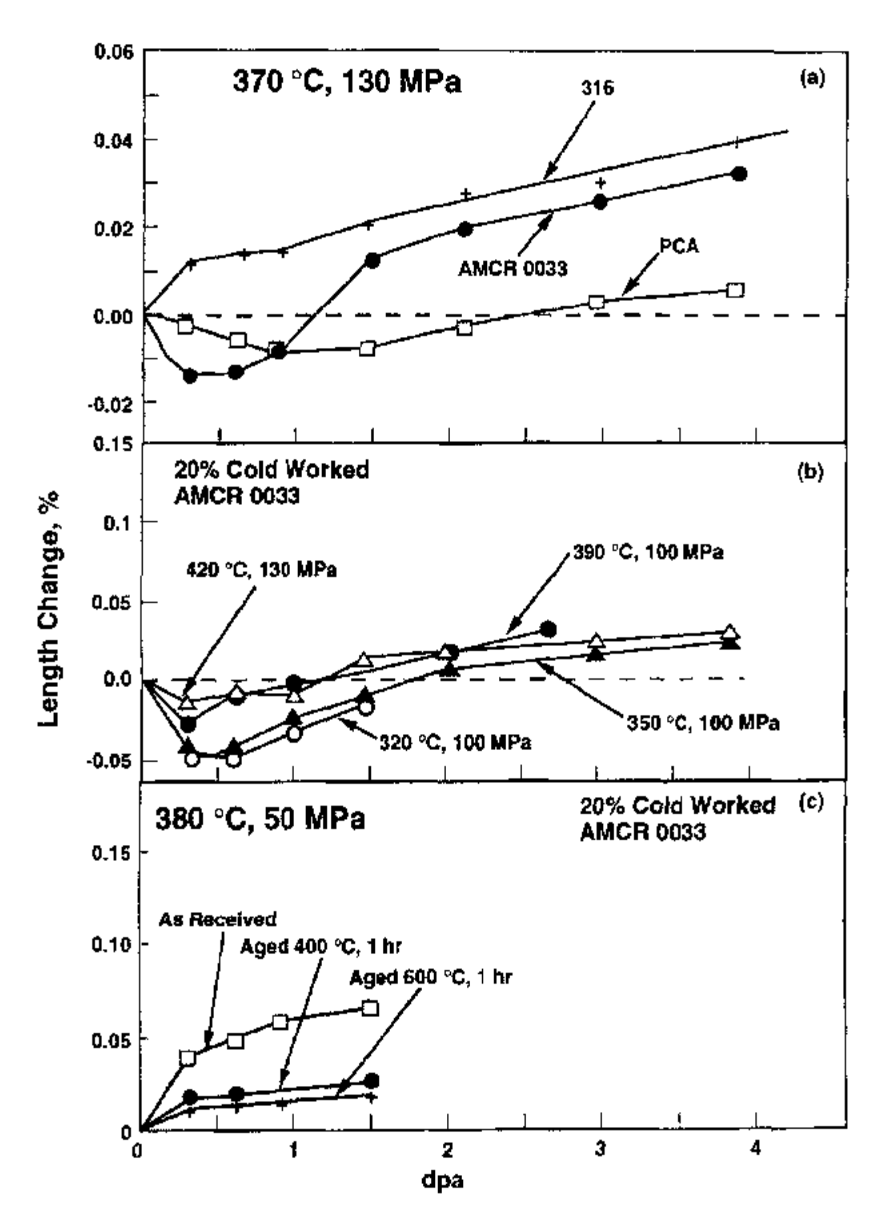


图 6-94 单轴蠕变试验时 HFR 中观察到的长度变化，(a)三种不同的冷加工钢在 370℃下辐照试验；(b)20%冷加工 AMCR 0033 在不同辐照温度下试验；(c)20%冷加工 AMCR 0033 在不同初始状态下辐照试验(Hausen 等，1988)

有强烈的依赖关系。图 6-100 给出的计算结果表明，在 DFR 的下堆芯区中预计的蠕变速率对离位速率有强烈的反比依赖关系，而在堆芯区的典型温度下预计值对离位速率的依赖关系大大降低了(Lewthwaite 和 Mosedale，1980)。这些研究人员用实验表明跨越堆芯以下区的螺旋蠕变弹簧确实呈现出了这样的行为，如图 6-102 所示。

把离位速率与辐照蠕变的强烈依赖关系归因于低温时点缺陷直接再结合影响的增加。当再结合处于支配地位时，就会预计蠕变速率以(dpa 速率)$^{1/2}$的关系变化，280℃时确实观察到了这一结果(Mosedale 等，1977)，如图 6-101 所示。

• p. 495 •

然而 Lewthwaite 和 Mosedale(1980)指出，他们的结论取决于这一假设，即 dpa 对中

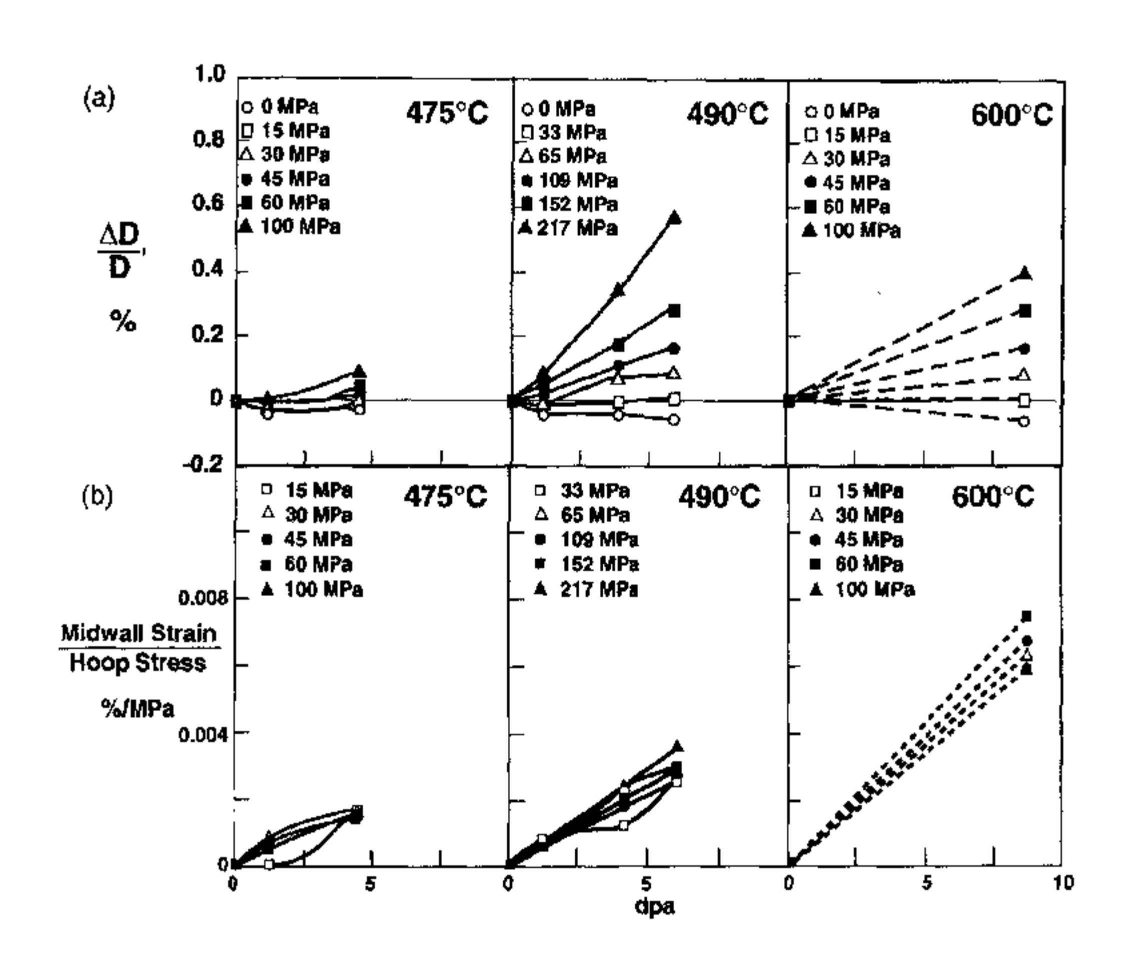


图 6-95 (a)无肿胀 20%冷加工 316 充压管在 FFTF 堆芯以上以较低离位速率辐照后观察到的直径应变，表明了无应力管中的致密化；(b)在无应力致密化被增添到接近真实蠕变应变之后的应力归一化应变(Garner 等，1992)

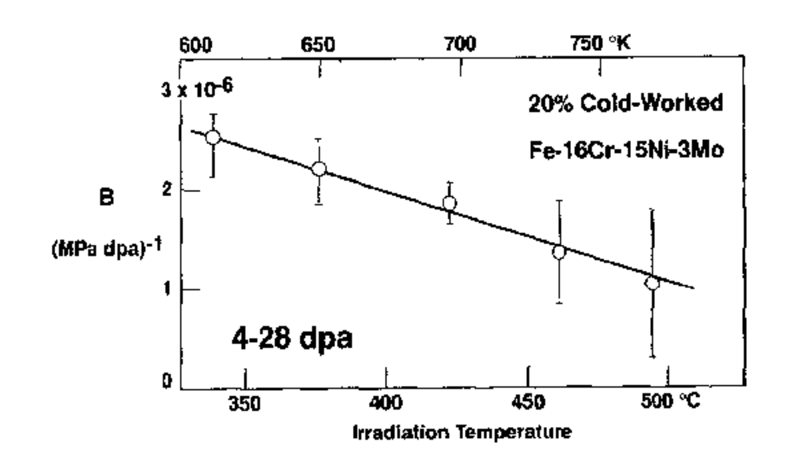


图 6-96 冷加工 0X16H15M3B 蠕变柔量对温度的明显依赖关系，测定是在 BOR-60 中辐照的充氦加压六方格栅元件的横截平面上进行的。这样的辐照下未观察到肿胀(Krasnoselov 等，1987)

子谱变化的依赖关系，而中子谱又是低于堆芯的距离的函数，这种假设足以用 Half-Nelson 的 dpa 计算模型来说明。否则明显的速率依赖关系可能是某种谱的效应。尽管低能中子的“谱有效性”问题目前还有争议，但作者认为 dpa 模型对该实验所跨越的中子谱范围是适合的（Garner 等，1990）。在延伸到 EBR-2 堆芯边界以下的长蠕变管的一个研究中，看来沿着管子所观察到的直径变化是注量率和中子谱两者变化所引起的（Greenwood 等，1993）。Barmore 等（1983）在温度或中子谱不变的实验中提供了最好的证据，支持了离位速率（−1/2）次幂的低温依赖关系，如图 6-103 所示。

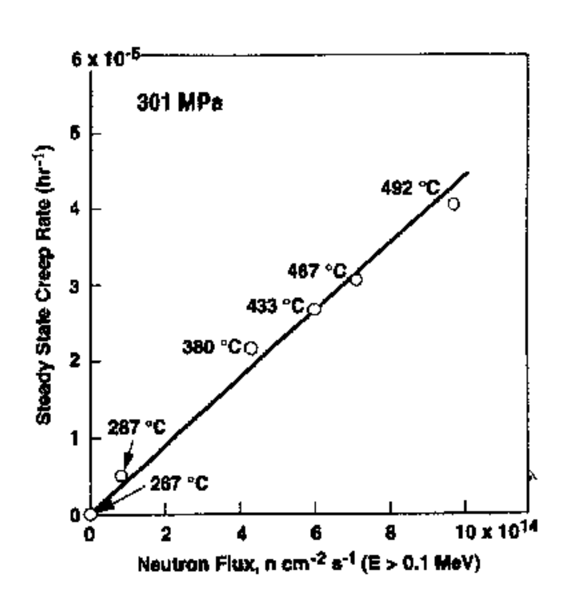
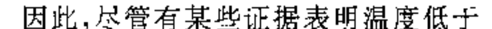


图 6-97　退火 09K16N15M3B 在 BR-10 中辐照时观察到的第二阶段蠕变速率（Kruglov 等，1980）


因此，尽管有某些证据表明温度低于

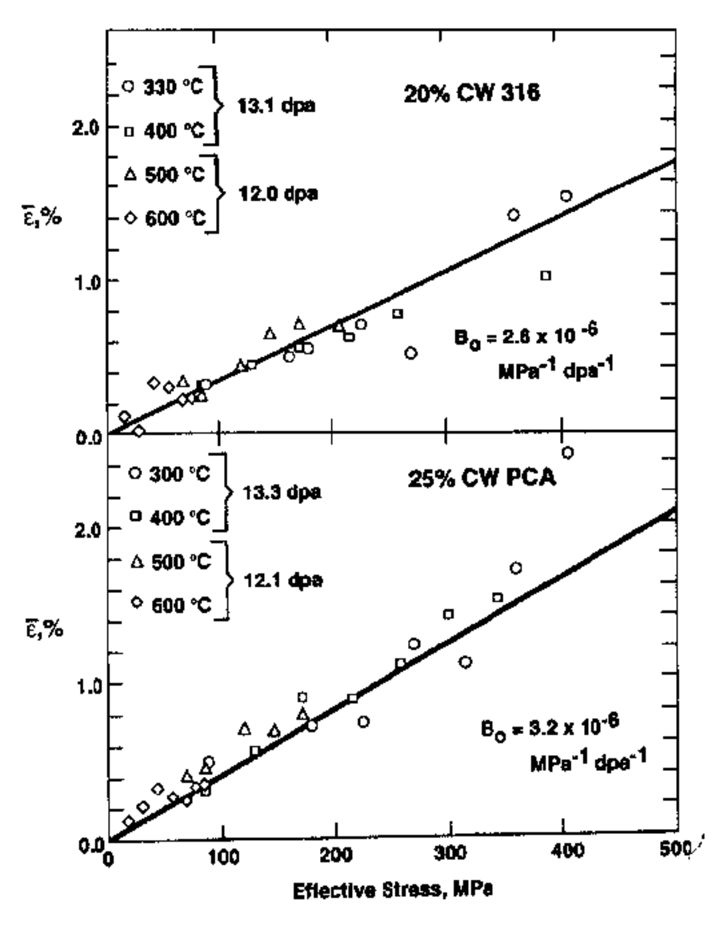


图 6-98　20%冷加工 316 和 25%冷加工 PCA 在 ORR 中辐照时观察到蠕变应变与温度无关（Grossbeck 和 Horak，1988）

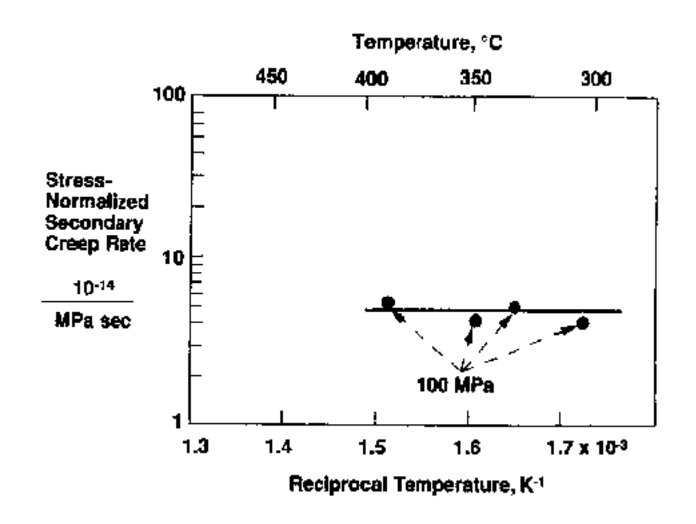


图 6-99　20%冷加工 AMCR 0033 在 HFR 中辐照时观察到第二阶段蠕变速率与温度无关(Hausen 等，1988)

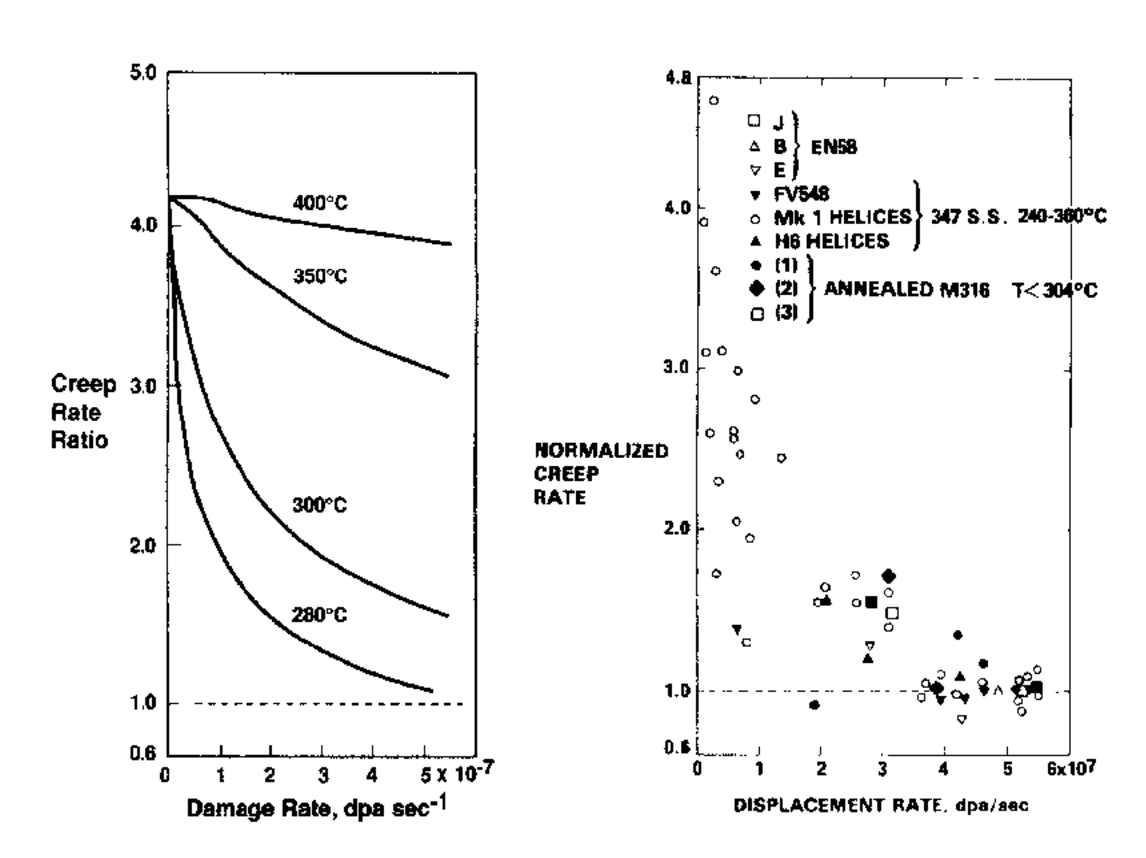


图 6-100　在 DFR 的堆芯或堆芯以下处的辐照蠕变对离位速率和温度间的预计依赖关系，计算是对冷加工不锈钢中观察到的典型阱密度进行的(Lewthwaite 和 Mosedale，1980)

图 6-101　在 DFR 的堆芯或堆芯以下处的不同奥氏体钢辐照蠕变速率对离位速率的依赖关系，归一化到所研究的最高离位速率(Lewthwaite 和 Mosedale，1980)

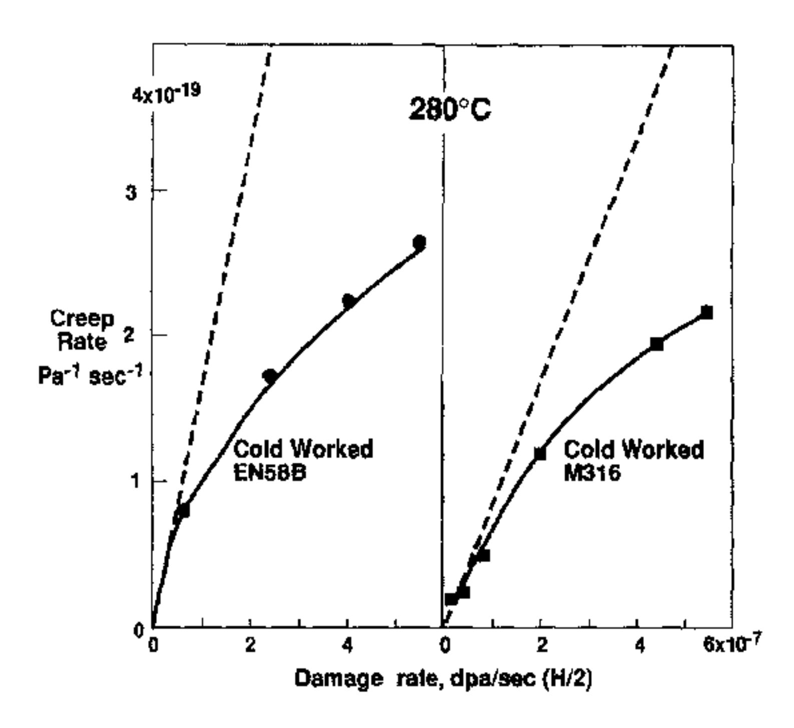


图 6-102 两种合金螺旋弹簧在 DFR 中 280℃下的辐照蠕变(Mosedale,1977)

200℃时蠕变速率可能有很大的增加,但在 LMR 有意义的绝大部分温度范围内 B_0 与温度的依赖关系看来为零或者很弱(Gilbert 和 Blackburn,1970;Grossbeck 等,1989)。Grossbeck 等(1989)把这些很低温度下蠕变速率的增加归因于在典型的反应堆运行循环期间内间隙原子和空位两者都不能达到稳态浓度,使得材料点缺陷浓度处于反复及长期的瞬态之中。然而,只是在点缺陷再结合是很重要的温度下,才的确出现 B_0 对离位速率强烈的依赖关系。

· p. 496 ·

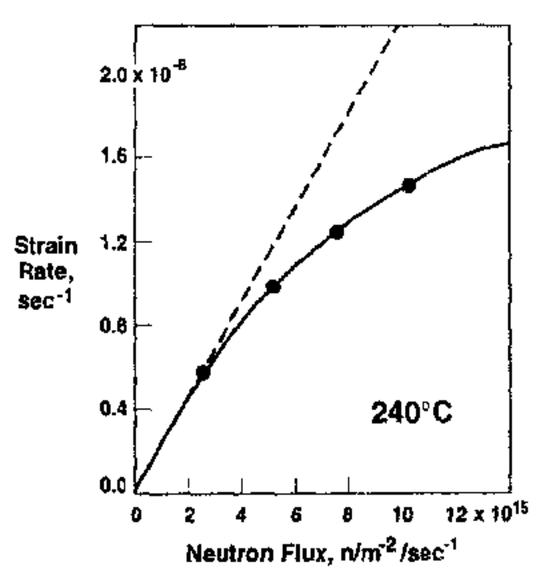


图 6-103 退火多晶镍的微型拉伸试样在 RTNS-2 装置中 280℃下以 14MeV 中子辐照后所观察到的辐照蠕变(Barmore,1983)

在比较中子谱有很大差别的两个堆的辐照蠕变数据时,如果忽视了离位速率对 B_0 和肿胀瞬态区持续时间两者的共同影响,就会在依赖于谱的其它变量影响方面得出错误的结论。虽然 Grossbeck 和 Horak(1988)得出的结论是,与在 FFTF 中观察的结果相比,在 ORR 中较高的氦生成率增加了 316 和 PCA 不锈钢的辐照蠕变速率,Garner 和 Grossbeck(1994)证明这个差异的出现更像是由于 ORR 的离位速率低得多的缘故。

当其它变量的影响非常低而且肿胀尚未开始时,看来蠕变柔量与应力水平无关,即 $\bar{\dot{\varepsilon}}$

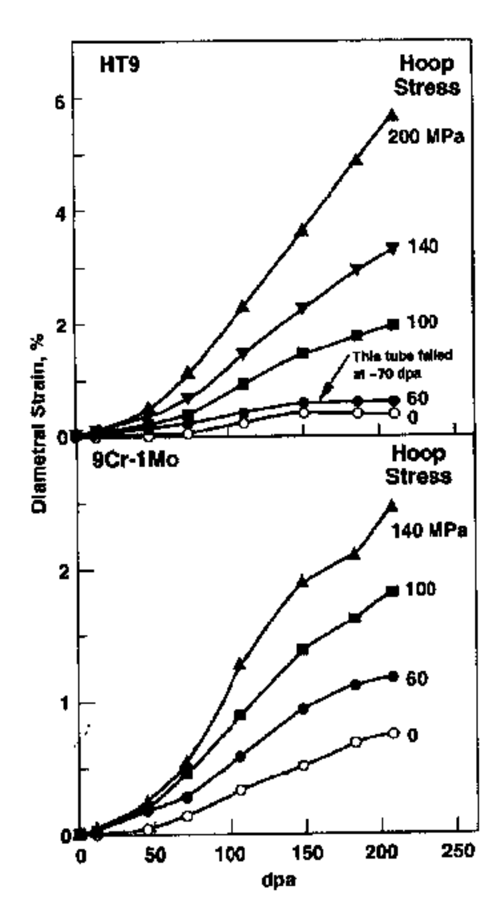


图 6-104　铁素体钢 HT9(上图)和 9Cr-1Mo(下图)充压管在 FFTF 中 400℃下以恒定中子注量率辐照后所观察到的直径应变。零应力的应变来自空洞肿胀(Toloczko 等,1994)

$\propto\sigma^n$,此处 $n=1.0$。图 6-95、6-98 和 6-99 表明了这一正比关系。然而当接近热蠕变温度范围时 n 变得大于 1.0,而且 SIPA 型过程不再受控了。

这方面的讨论集中在奥氏体钢上,但铁素体-马氏体合金中也有同样的现象。Seran 等(1992)对抗肿胀铁素体钢 EM10 和 EM12 在 PHENIX 堆中 400—490℃下的蠕变柔量 B_0 作了测定,发现 $B_0\approx0.44\times10^{-6}\mathrm{MPa^{-1}\cdot dpa^{-1}}$。Puigh 和 Gellea(1989)汇集了最多的铁素体-马氏体钢新的蠕变数据。在这些钢中常常观察到的一个共同现象就是应力指数大于 1.0。

图 6-104 表明由 HT9 和 9Cr-1Mo 铁素体钢制成的充压管在 FFTF 中 400℃下辐照所观察到的蠕变应变(Puigh 和 Garner,1990;Toloczko 等,1994)。原来认为这些应变仅仅来自蠕变的 B_0 组分,然而在应力为零时发现应变由空洞肿胀所引起,它也是应力增强型的。对 9Cr-1Mo 来说蠕变应变与应力水平成正比,$B_0=0.5\times10^{-6}\mathrm{MPa^{-1}\cdot dpa^{-1}}$和 $D=0.7\sim1.0\times10^{-2}\mathrm{MPa^{-1}}$,类似于奥氏体钢中所观察到的值。然而在 HT9 中蠕变应变与应力是非线性的,即 $\varepsilon\sim\sigma^m$,此处 $m\approx2.0$。这表明或是显微组织的演变敏感于应力(沉淀或回复中),或是在这一相对低的辐照温度下到达了热蠕变区。

· p. 497 ·

6.6.4.3　肿胀开始后的辐照蠕变

70 年代初以来一直在争论辐照钢的蠕变速率和肿胀率是否直接相联系(Foster 等,1972;Gittus,1972)。Straalsund(1977)提供了这两者间有关联的第一个令人信服的证据,如图 6-105 所示,但其后对这种关系是否只是偶然的这一点争论了多年。也已表明辐照蠕变和肿胀对其它变量如温度史(Garner 等,1981b)和成分(图 6-106)有着同样的依赖关系。然而随着更多证据的积累,它们间的相互关系可能确实是有根据的这点就变得明显了。图 6-107 表明,甚至对于改变了温度和成分后,蠕变的增加

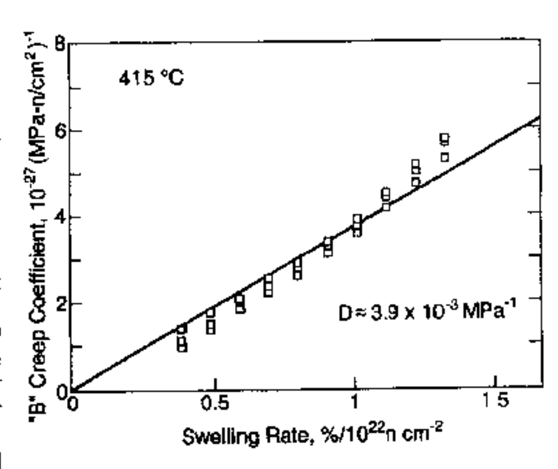


图 6-105　基于 Walters 等(1977)的数据,退火 AISI 304L 在 EBR-2 中辐照时辐照蠕变系数与肿胀率的关系(Straalsund,1977)

都是与肿胀的增加同时发生的。

图 6-108a 提供了退火 316 燃料棒蠕变-肿胀关系的一个更有说服力的证明，图中的蠕变分布中反映了肿胀的双隆起外形。然而随着温度的增加，肿胀和蠕变应变的相对比例关系扭曲了，变得强烈地转移到有利于蠕变的一方。在冷加工 316 燃料棒中也观察到类似的转移(图 6-108b)，图中画出的不是蠕变应变，而是法国人定义的蠕变模量 A。因温度的增加而出现的这一扭曲及其行为与初始状态、成分和离位速率间的关系似乎意味着蠕变系数与所有这四个变量有着很强的函数关系。然而这一参数的敏感性并未得到各种现有蠕变理论的支持。

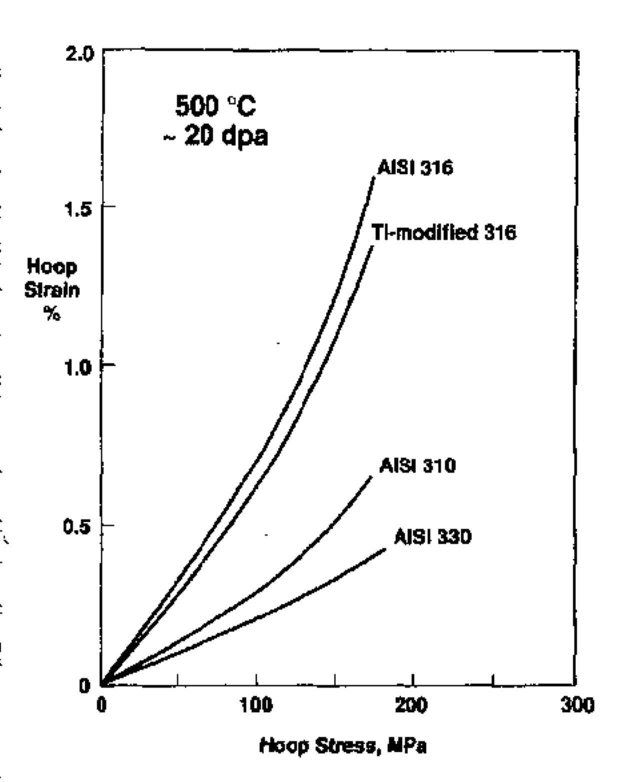


图 6-106　各种 20%冷加工不锈钢在 EBR-2 中辐照时所观察到的蠕变应变(Gilbert 和 Chin，1978)，表明与含镍量有关。AISI 316，310 和 330 的含镍量分别近似为 14%，20%和 36%

• p. 498 •

如图 6-109 所示，由法国人计算的蠕变系数 α 看来确实与这些变量有强烈的函数关系(α 类似但不是完全等同于早先定义的肿胀-蠕变耦合系数 D)。这里所观察到的扭曲是由于肿胀反馈到位错显微组织的后果，后而对此要作详细的讨论。目前只要注意到当总肿胀较低时蠕变系数 α 总是较大(见图 6-108)就够了。

如同 DIN1. 4864 在 PFR 中辐照时所观察到的那样(Herschbach 和 Bergmann，1990)，甚至当肿胀率下降及肿胀饱和时也能观察到蠕变和肿胀之间的联系(图 6-110)。纯镍制成的充压管在 SILOE 堆中辐照时也观察到类似的行为(Harbottle 和 Silvent，1979)。

如图 6-111 对图 6-107 中描述的两种不同肿胀的钢所示，如果肿胀率继续增加，可以预计 $B_0+D\dot{S}$和法国人的蠕变模量 A 也都会继续增加。如同 Neustron 和 Shamardin (1993)在图 6-112 中所示，如果肿胀率达到一个稳态值，可以预计蠕变模量也会达到一个稳态值。已发表了退火 AISI 304L(Porter 等，1991)和各种冷加工量的 AISI 316(Garner 和 Porter，1988；Porter 等，1990)在低温(≈400℃)下辐照的类似曲线。

Neustron 和 Shamardin(1993)在其实验中还表明在较低温度及肿胀量下，总蠕变应变加上肿胀应变与外加应力有线性关系(图 6-113)，这与较高肿胀量的研究中得出的类似结果相吻合(图 6-114)。Neustron 和 Shamardin 还指出他们得到的 B_0 和 D 值分别约等于 $1\times10^{-6}\mathrm{MPa^{-1}dpa^{-1}}$ 和 $0.6\times10^{-2}\mathrm{MPa^{-1}}$。$D$ 值与 Garner 和其同事们在 EBR-2 和 FFTF 中对不同奥氏体钢种、不同初始状态和不同辐照温度下所得到的 D 值符合得特别好(Garner 和 Porter，1988；Porter 等，1990；Porter 等，1991；Toloczko 等，1992；Garner 等，1992)，

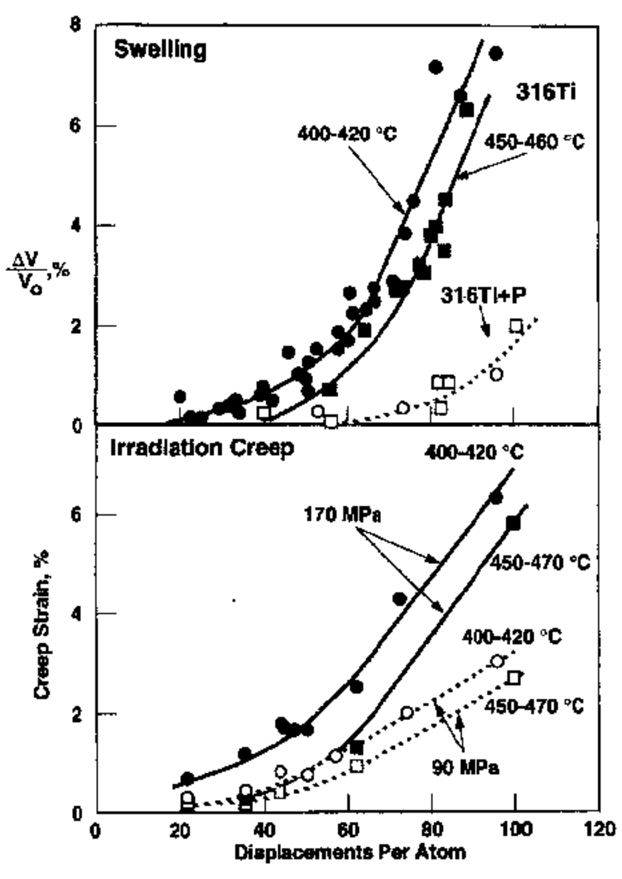


图 6-107　两种法国钢制成的充压管在 PHENIX 堆中辐照时所观察到的肿胀和蠕变应变(Dubuisson 等,1992),表明两者间强烈有关

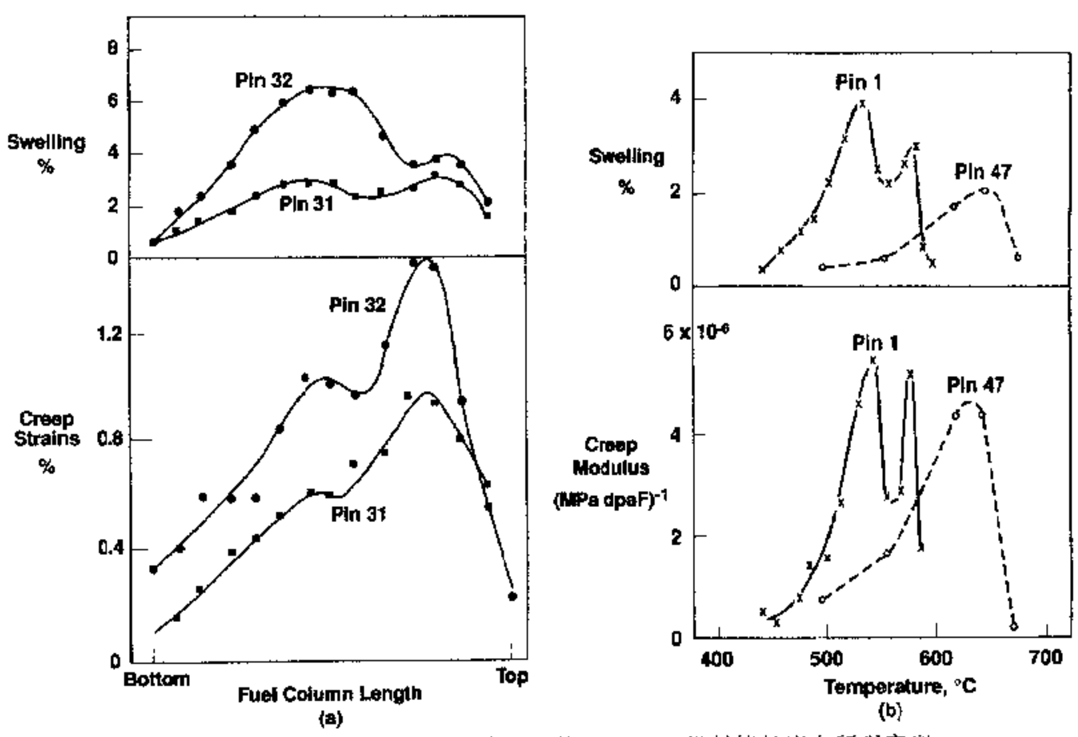
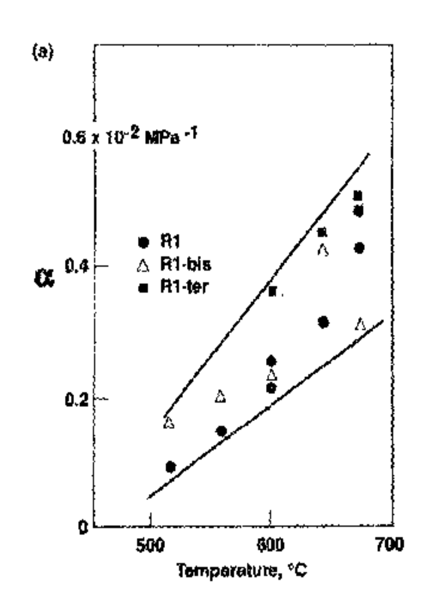


图 6-108　沿着在 RAP-SODIE 中辐照的 AISI 316 燃料棒长度上所观察到的肿胀和蠕变行为,(a)固溶退火及(b)20%冷加工(Boutard 等,1983)



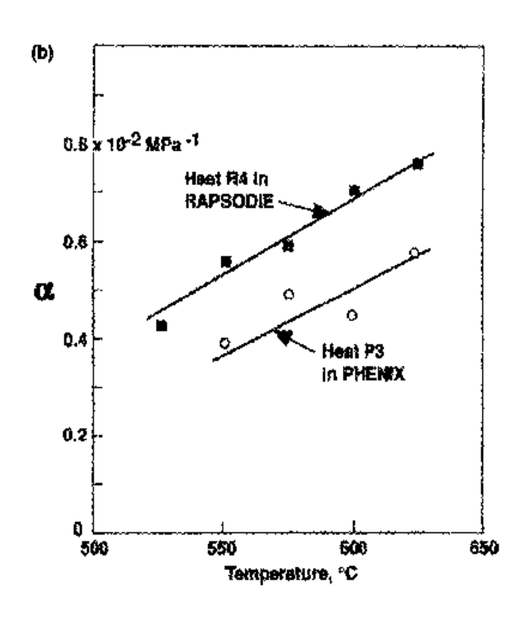


图 6-109 由 AISI 316 燃料棒包壳得到的蠕变系数 α，(a)退火状态和(b)冷加工状态(Boutard 等,1983)

· p. 502 ·

尽管 α 的最大值与 D 值大致相等($\approx 0.6\times10^{-2}\text{MPa}^{-1}$)，但相对于所涉及的很多变量来说，$D$ 值是基本不变的，看来这与图 6-109 所示法国人的结果相矛盾。这些结果的差别反映了法国和美国计划中肿胀率测定方法上的差别。在图 6-115 中注意到，虽然特别容易看出肿胀和蠕变之间的关系，但每种钢的蠕变带宽度随着应力水平而增加。这一结果是从这些温度下应力对肿胀没有影响这一假定而得出来的，法国人的分析中没有这一假定。

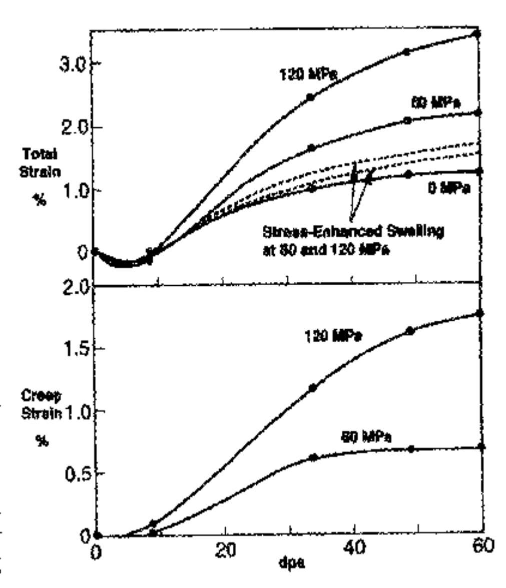


图 6-110 DIN1.4864 包壳管在 PFR 中 420℃ 下辐照时所观察到的肿胀和蠕变应变，表明了甚至当肿胀率下降时蠕变与肿胀间也有联系(Herschbach 和 Bergmann，1990)

利用 Soderberg 关系原则上能从充压管数据来确定应力对肿胀和蠕变的影响(Soderberg，1941；Norton 和 Soderberg，1941)。该理论认为一个充压试样长度的变化仅仅是来自膨胀应变(还没有观察到空洞肿胀)，而不是来自蠕变。当然，这还假定了其它过程如织构回复、与相有关的致密化、焊区附近热影响区的末端效应、管子过度的桶形膨胀或端塞的不规则应变都不可能超过肿胀对长度变化的贡献。Herschbach 等(1993)利用 Soderberg 关系作了准备最充分的尝试，但结果只是部分成功的。虽然有可能显示应力对肿胀的影响，但其它应变诱发过程

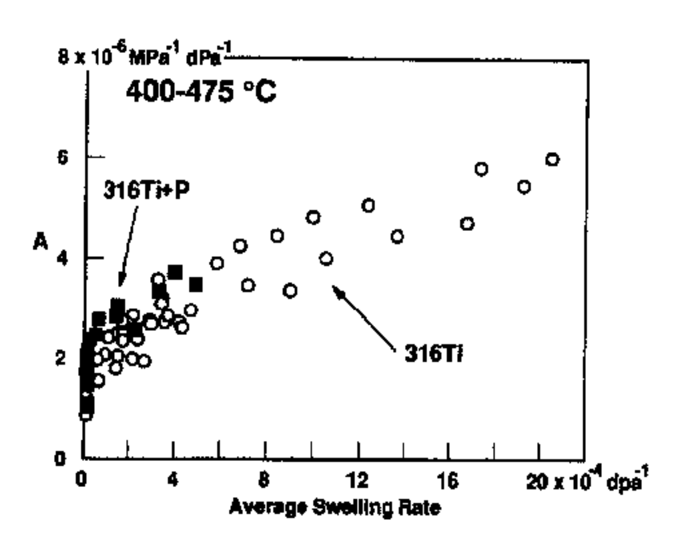


图 6-111　图 6-107 中所描述两种钢的蠕变模量 A 对平均肿胀率的依赖关系(Dubuisson 等,1992)

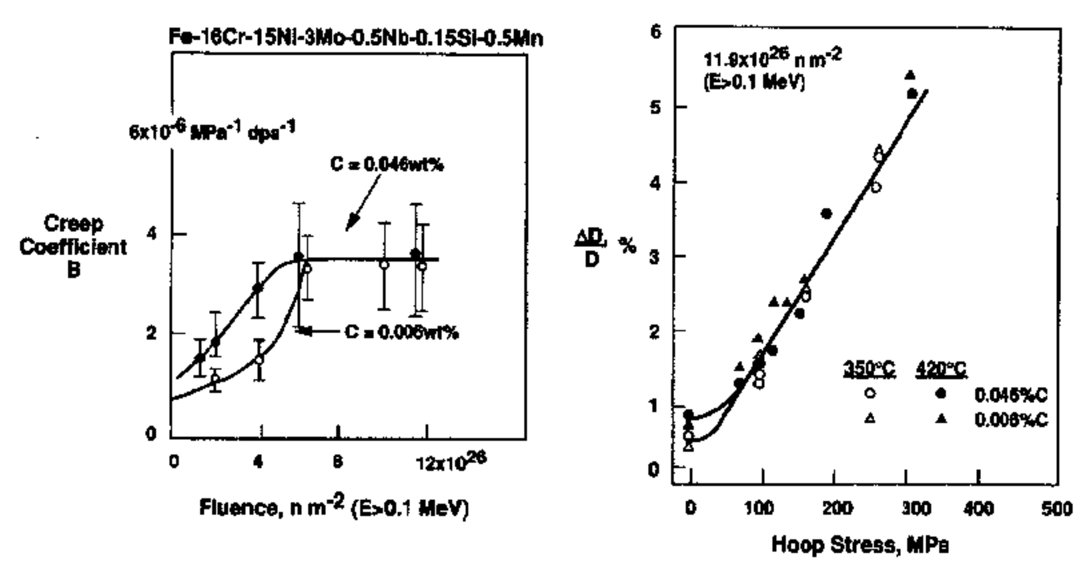


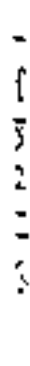
图 6-112　两种含碳量不同的退火奥氏体钢在 BOR-60 中 350 及 420℃下辐照后所观察到的蠕变系数(Neustrov 和 Shamardin,1993)

图 6-113　图 6-112 中钢的总蠕变和肿胀应变的线性依赖关系

的贡献妨碍了在决定和分析辐照蠕变应变时长度变化数据的有效使用。不是利用长度变化数据,而把肿胀的应力增强部分计入了蠕变应变。同样的程序用于分析由美国充压管研究中得来的蠕变数据。

为避免 Herschbach 和其他研究者所遇到麻烦,有一个办法就是在管子的侧面刻上两个或更多的基准符号,并用照相或激光法测量肿胀引起的两符号间距离的增加。在美国 LMR 材料计划的后期曾准备采用这一方法,但因计划资金不足使得该建议无法实施。

对此假定了蠕变的应力增强部分 $D\dot{S}$的应力指数为 1.0。但 Herschbach 等(1993)发现用 DIN1.4970 制成的充压管在 PFR 中 420℃下辐照时 $D\dot{S}$的应力指数如为 1.5 就可以更好地描述蠕变数据。实验中因强烈的应力增强肿胀所带来的问题也许产生了这一可



能是错误的结果。

6.6.4.4 蠕变的消失及其后果

• p.504 •

在图 6-115 中所示的最大肿胀只有≈7.5%，而在这一温度范围内(380—420℃)的肿胀率(≤0.1%/dpa)仍然远远低于在较高温度下所观察到的这种钢的最大肿胀率 1%/dpa。然而随着肿胀率和肿胀量的增加，肿胀和应力对辐照蠕变的增强或反馈效应就变得很明显了。反馈在某处开始使蠕变方向反转，蠕变似乎"消失"了。蠕变速率起初增加，然后开始向零下降，如图 6-116 所示，蠕变应变看来饱和了，见图 6-117。在后一个图中，≈530℃下体肿胀率达到了≈0.7%/

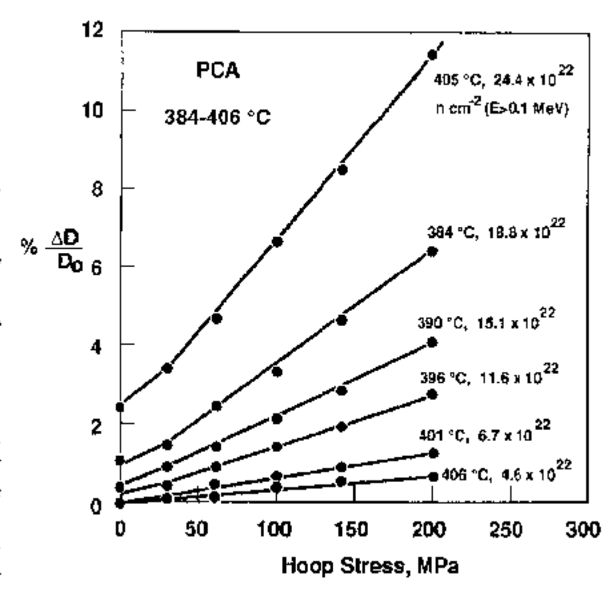


图 6-114 20%冷加工 PCA 在 FFTF 中≈400℃下辐照后总蠕变及肿胀应变对应力的依赖关系(Garner 和 Puigh，1991)，最大无应力肿胀为≈8%

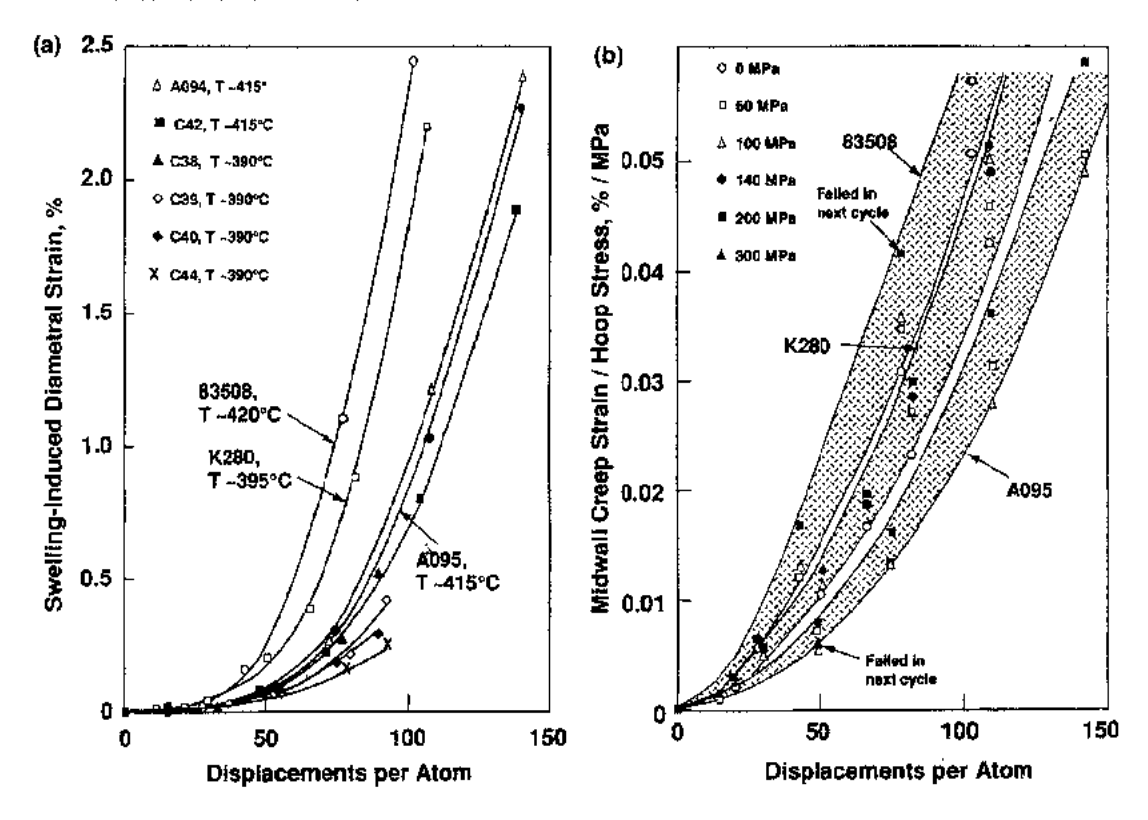


图 6-115 (a)由九种钛改性 316 不锈钢制成的无应力管在≈400℃下中子辐照后空洞肿胀引起的直径应变；(b)其中三种钢经应力归一化后观察到的管壁中层的蠕变应变，表明肿胀和辐照蠕变速率间有强烈的依赖关系(Toloczko 等，1992)

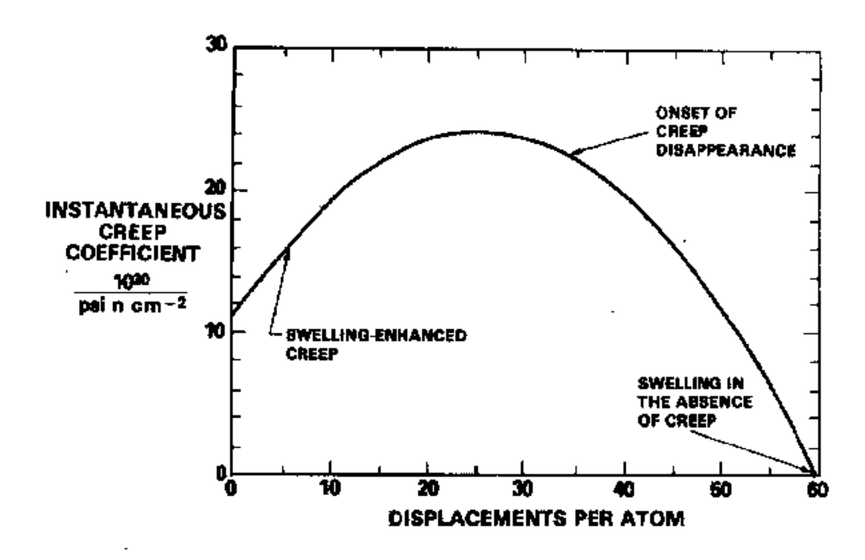


图 6-116　两次时效(热处理 D)不锈钢制成的充压管在 EBR-2 中 823K 下辐照后由应变测定所得到的瞬时蠕变系数(Porter 和 Garner,1988)

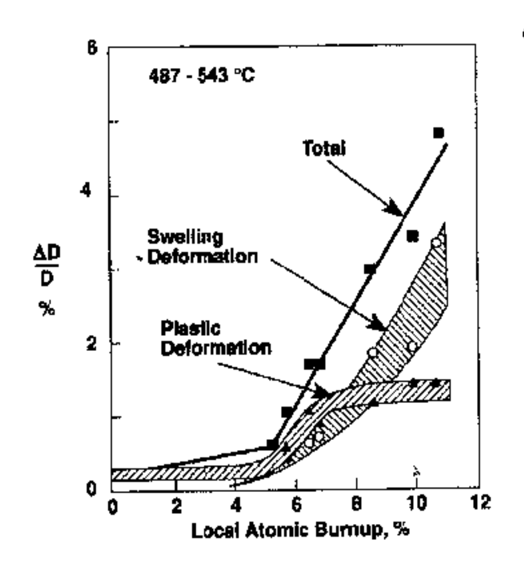


图 6-117　退火 347 不锈钢燃料棒包壳在 EBR-2 辐照后观察到的蠕变及肿胀应变(Appleby,1972)。这些数据的原来解释是基于包壳中的主要应力源为燃料-包壳间的相互作用、与燃料的接触及蠕变最终因包壳开始肿胀而结束

dpa,总直径(线性)应变率为 0.24%/dpa。图 6-118 中也表现了蠕变应变率有失去对应力的依赖关系并出现饱和的倾向。在这种情况下体肿胀率达到了 1%/dpa 的极限值,并完全解释了在最高 dpa 时观察到的 0.33%直径应变率(Porter 和 Garner,1987,1988)。Garner 等(1992)指出了 0.33%的直径应变率是在所有研究的温度下 AISI 316 达到的最大值。

蠕变消失现象的一个后果是,基于高应力水平的充压管的蠕变预计通常将不能对燃料棒包壳的蠕变应变作出预测,包壳运行的应力水平起初很低但却缓慢增长。在高充压管的情况下,蠕变发生在肿胀开始以前,而在燃料棒中,明显的蠕变出现以前肿胀就开始了。这是一个重要的差别,特别在位错发展和与之有关的应力诱发 Burgers 矢量各向异性的结果方面更是如此。

• p. 505 •

图 6-119 表明,从法国 LMR 计划辐照的充压管所得出的蠕变相互关系,很合理地预计了在较高且相对恒定的应力水平下 PHENIX 堆中辐照六角套管上所观察到的应变,但图 6-120 表明用同种钢制成并在同一次组件中辐照的燃料棒包壳,所预计的应变大约只有其 1/3。在美国 LMR 计划中也观察到了包壳应变的预计中一个类似的问题,图6-121所示就是一例。在这种情况下所观察到的蠕变应变比预计的要小得多。法国和美国蠕变数据的错误预计在符号上的明显差异,使这两个计划有不同的结果,其原因是 a)蠕变实验进行的方式及(b)蠕变关系产生的方式。然而,两种类型错误预计的起源都是蠕变消失现

象所致。

最近 Woo 和 Garner(1992),Woo 等(1993)以及 Garner 等(1994)的一系列论文,从显微组织的基础上解释了:(a)肿胀的作用起初是加速辐照蠕变,然后引起蠕变速率下降,(b)蠕变后来"消失"了。在无空洞肿胀时位错和位错环显微组织的演变,Burgers 矢量的分布随着应力的增加逐渐变得更加各向异性(Garner 和 Gelles,1988;Gelles,1993)。这种各向异性对辐照蠕变 SIPA 机理的作用是很重要的。当空洞开始形成时,与积聚在空洞中的空位相匹配的间隙原子,以明显大于无空洞且位错占统治地位的显微组织下的速率,提供给原来已具备各向异性的组织。这解释了肿胀开始时起初加速了辐照蠕变。然而随着肿胀的增加,其结果是逐步发展了更为各向同性的位错显微组织,于是超过了作为 SIPA 蠕变过程基础的各向异性。

· p. 506 ·

因此,当肿胀逐渐达到较高程度且总直径应变率接近单由肿胀引起的值时,蠕变就"消失"了。因为 f.c.c. 钢所特有的肿胀决不会超过 1%/dpa(体积),在反馈占优势的范围内这就限制了直径应变率为

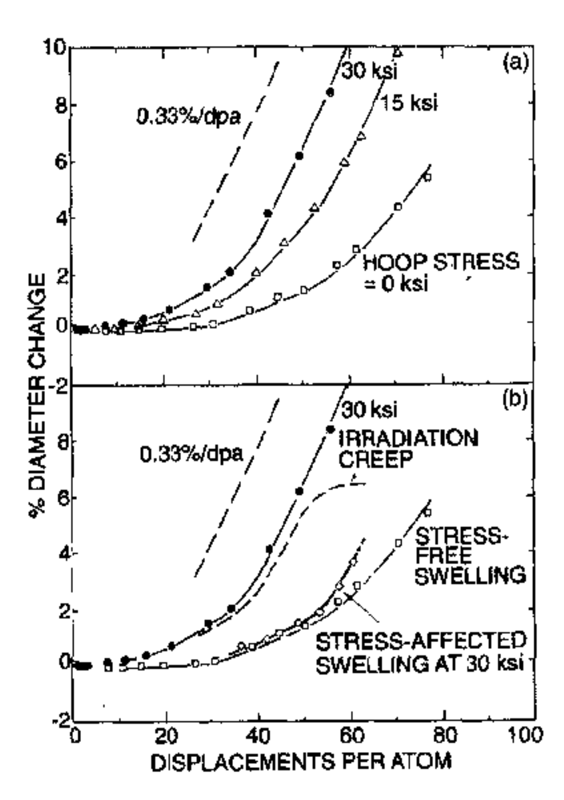


图 6-118 (a)20%冷加工 AISI 316 加压管在 EBR-2 中 550℃下辐照后观察到的变形(Porter 和 Garner,1987,1988)。注意环向应力值从 103 到 206MPa 的加倍并未使变形率也加倍,变形率总不超过 0.33%/dpa;(b)30ksi(206MPa)管的密度测定表明应力使肿胀率加快,但也使蠕变速率在高应力水平下趋近于零

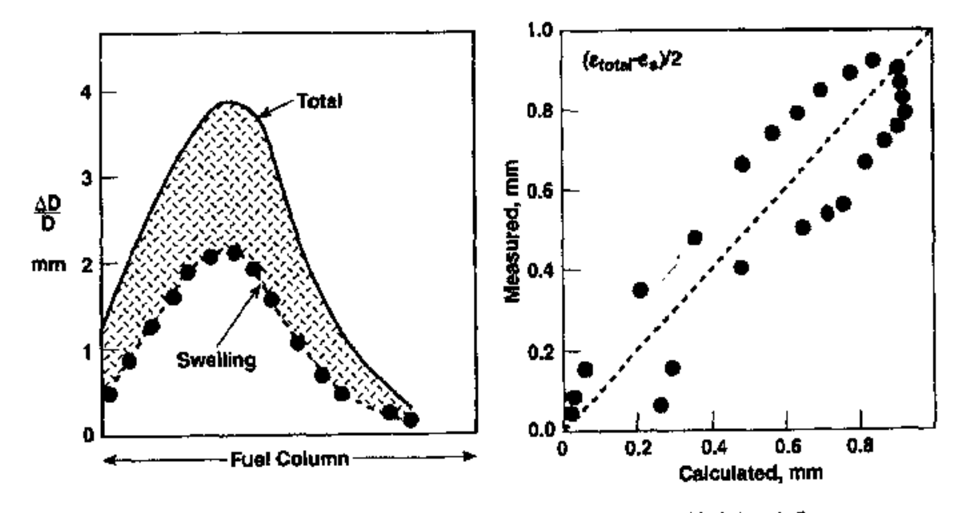


图 6-119 冷加工 316Ti 不锈钢套管在 PHENIX 堆中辐照后预计和测定的蠕变应变的比较(Seran 等,1990)

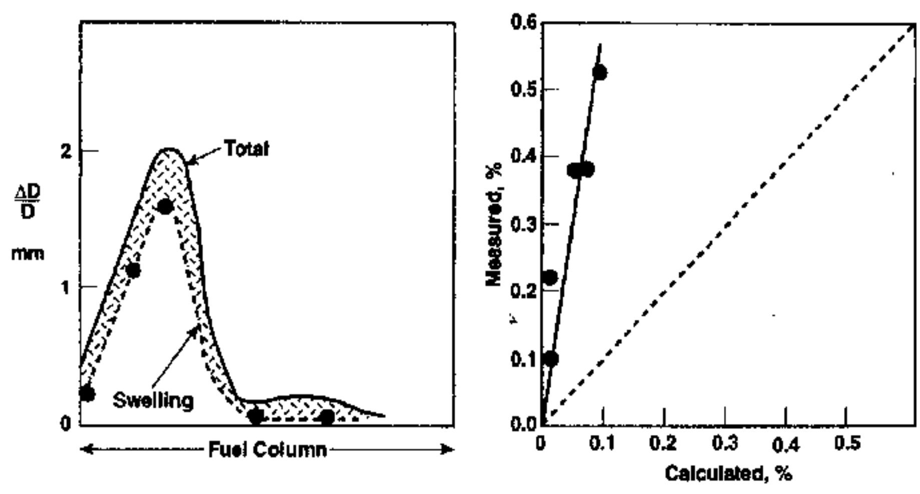


图 6-120　冷加工 316Ti 不锈钢包壳在 PHENIX 中辐照后预计和测定的蠕变应变的比较(Seran 等,1990)

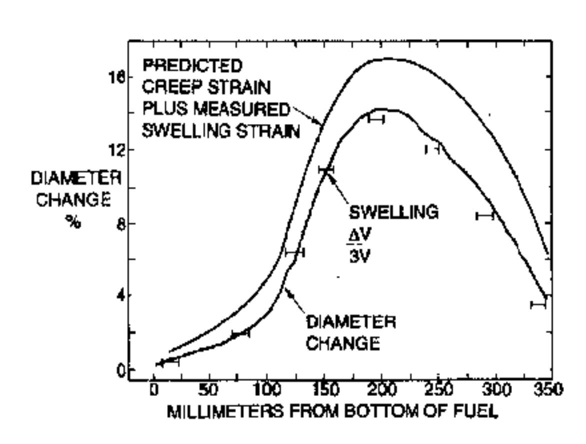


图 6-121　20%冷加工 316 不锈钢包壳在 EBR-2 中辐照后预计和测定的直径应变的比较。注意测定的应变看来主要是来自肿胀,蠕变应变比从充压管研究所预计的要低得多(Garner 等,1987)

0.33%/dpa。然而 Woo 等模型的有趣预计是,在肿胀率达到 1%/dpa 以前很久时就会达到 0.33%/dpa 的应变率限制值。这样 0.33%/dpa 限制值适用于蠕变速率及肿胀应变率的总和。这一情况下,在应变率限制值达到以后,蠕变速率会下降以便在肿胀率增加时保持住应变率的限制值。后来对达到了 0.33%/dpa 极限后、又失去压力而继续肿胀的管子应变的分析,证明了这个预计是正确的。图 6-122 所示就是一例。最近 Garner 等(1994)也表明,如果企图把应力对肿胀和蠕变的单独影响分离开来就容易说明总蠕变和肿胀两者对应力的线性依赖关系,从而忽略了应力影响的肿胀对蠕变行为造成的掩盖。

燃料棒并不是在恒定高应力水平下运行,如像“肿胀前发生蠕变”充压管中看到的那样,所以到达给定肿胀量的路径是不相同的。燃料棒中的应力水平起初很低,由于裂变气体从燃料中释放出来后应力才慢慢有了增加。然而其应力水平决不会达到充压管中测得的值,这保证了发生明显蠕变前就出现了肿胀,有关的位错演变保持了 Burgers 矢量的比较各向同性的分布。这样 B_0 和 $D\dot{S}$两者的贡献低于预计值。对美国燃料棒来说,这就导致了对总蠕变的高估(图 6-121),部分是由于低估了应力对肿胀的影响。

而在法国的情况下,尽管由于无肿胀发生的很长孕育期大大降低了平均肿胀率,应力对肿胀的影响却自动地包含在测量过程中。此外,法国的 α 系数得自蠕变模量曲线第二部分的斜率(对充压管例子见图 6-111)。对燃料棒和六角套管桶形膨胀数据类似的例子示于图 6-123。每一情况下曲线的斜率都是$\approx 0.2\times10^{-2}\mathrm{MPa}^{-1}$(注意这是 $D\approx0.6\times10^{-2}$

MPa^{-1}的 1/3，其差别很容易解释图6-120上的偏差）。Seran 等（1990）及 Maillard 等（1993）也提出了类似的曲线。

· p. 507 ·

遗憾的是，法国研究人员所画的曲线有正确的单位（MPa^{-1}），但并不是对所有辐照条件都画出了正确的曲线。把不同的数据点用一条斜率为 $0.2\times10^{-3}\ \mathrm{MPa}^{-1}$的直线连接起来实际上是不恰当的。由于每个数据从零肿胀状态开始都经历了不同的路径，对其处理也应不同，图 6-124 所示就是一例。注意用这一方法时，低肿胀率的蠕变模量极限是$\approx0.6\times10^{-2}\mathrm{MPa}^{-1}$，与美国的结果相符。对较高的平均肿胀率蠕变模量下降而趋向一个 $0.2\times10^{-6}\mathrm{MPa}^{-1}$渐近值。这表示蠕变没有完全消失，然而它解释了图 6-109 中数据对温度的明显依赖关系。如果能以瞬时蠕变模量对瞬时肿胀率作图，向渐近值下降的速率还会更陡。

· p. 508 ·

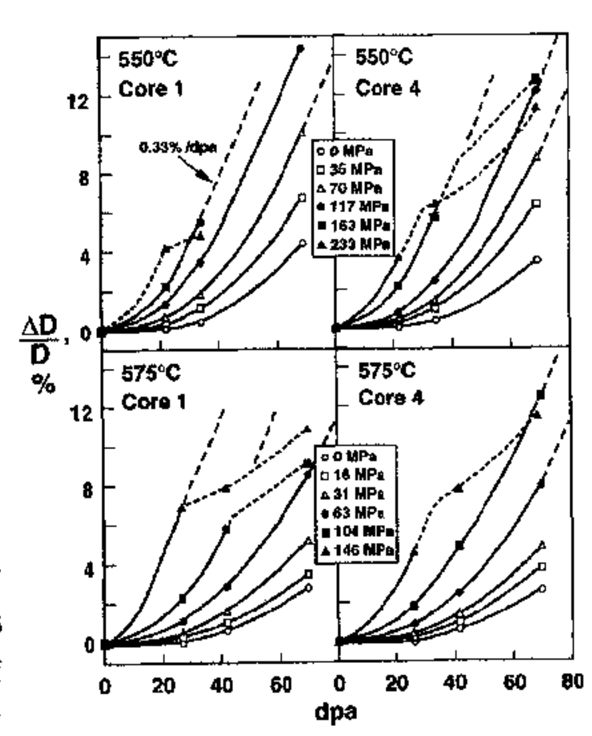


图 6-122　两炉 20%冷加工 AISI 316 作为充压管在 FFTF 中辐照后观察到的直径应变（Garner 等，1992）。注意许多管子达到了 0.33%/dpa 极限变形率。这些随后破坏了的管子表明其肿胀率还未达到 1%/dpa 极限值

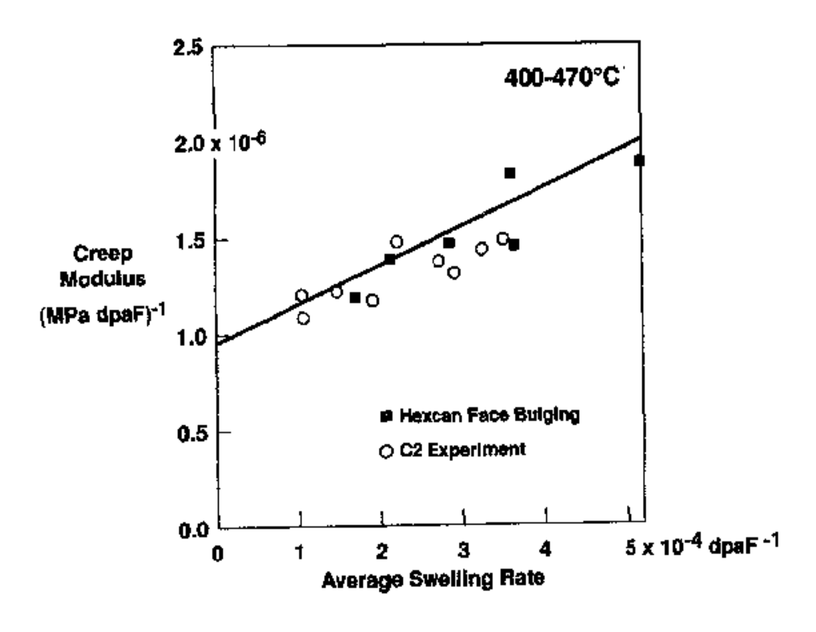


图 6-123　20%冷加工燃料棒和六角套管在 RAPSODIE 中辐照后观察到的蠕变模量对平均肿胀率的依赖关系（Boutard 等，1983）

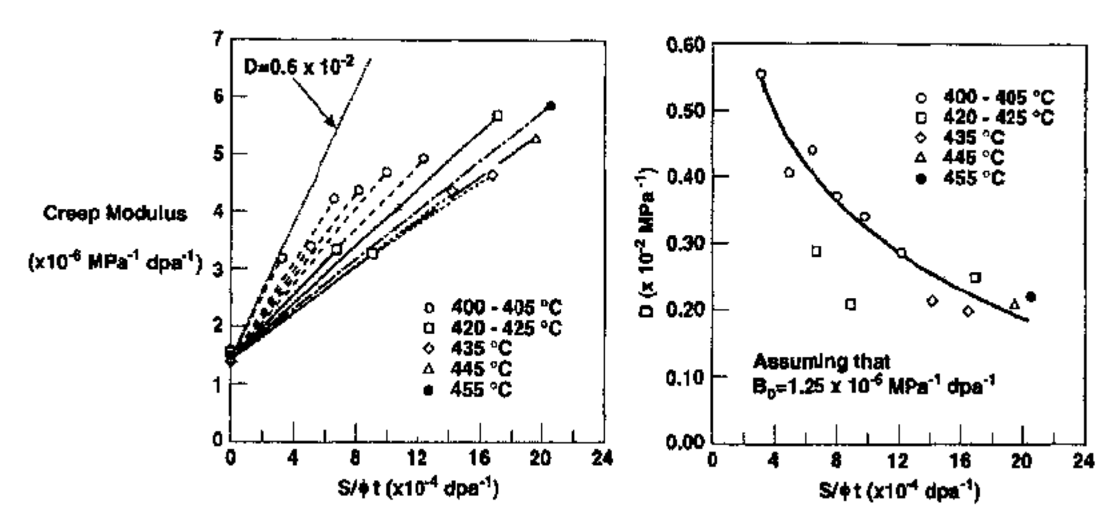


图 6-124　Garner 等(1994)对 Maillard 等(1993)的冷加工 316Ti 蠕变模量数据的重新分析结果

美国方法中对应力影响下肿胀真值低估得更多，因而掩盖了 D 的下降。当计入了应力对肿胀影响而重新分析美国的低温数据时，就观察到了与图 6-125 和 6-126 所示的类

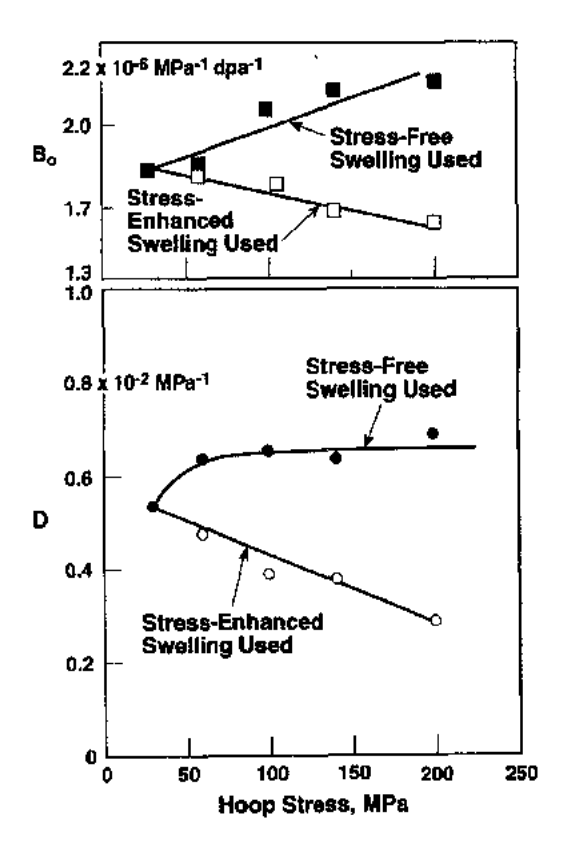


图 6-125　从 PCA 辐照实验的前七个辐照件上得到的平均蠕变系数与环向应力的关系图，该实验表明在图 6-114 中，包括应力不敏感的肿胀和应力增强的肿胀两方面(Toloczko 和 Garner，1994)

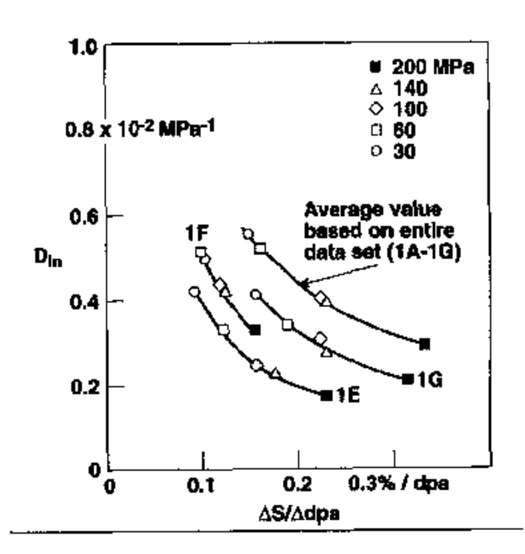


图 6-126　平均蠕变-肿胀耦合系数与平均肿胀率的关系图，计算是对前七个辐照件和标记为 1E，1F 及 1G 的后三个辐照件进行的，该实验表明在图 6-125 中(Toloczko 和 Garner，1994)

似的下降。注意美国的蠕变系数渐近值与法国的相符，也是0.2×10⁻²MPa⁻¹数量级。在较高的温度下甚至无应力肿胀率也占了1%/dpa最大肿胀率的很大部分，即使忽视应力增强的作用，D值随着肿胀率的增加而下降也变得明显了(Garner和Toloczko，1992；Garner等，1994)。

因此蠕变-肿胀耦合系数与肿胀无关这一很有道理的假定实际上是不正确的，0.6×10^{-2}MPa^{-1}极限值主要代表的是肿胀较低及应力较高的情况。其它情况下的蠕变总量取决于肿胀及应力经历的与时间有关的途径。对于肿胀较大的情况，平均蠕变系数将趋近于渐近值。

6.6.5 蠕变、肿胀及重要变量的梯度所对应的变形行为

在这方面很显然，肿胀和辐照蠕变非常敏感于环境变量，在整个LMR堆芯中存在着这些变量的时间和空间梯度。相互作用的各种梯度的一个例子示于图6-127。例如沿部件长度的dpa速率梯度有时形成不同的曲线，以不同方式加强或减弱了一些钢呈现出温度函数复杂形状的趋势。如图6-128和图6-129所示，这种相互作用的一个结果就是，部件变形的峰值常常不出现在离位速率的峰值处。子组件横截面上的梯度常常导致其中个别燃料棒行为的很大变化，如图6-130所示。

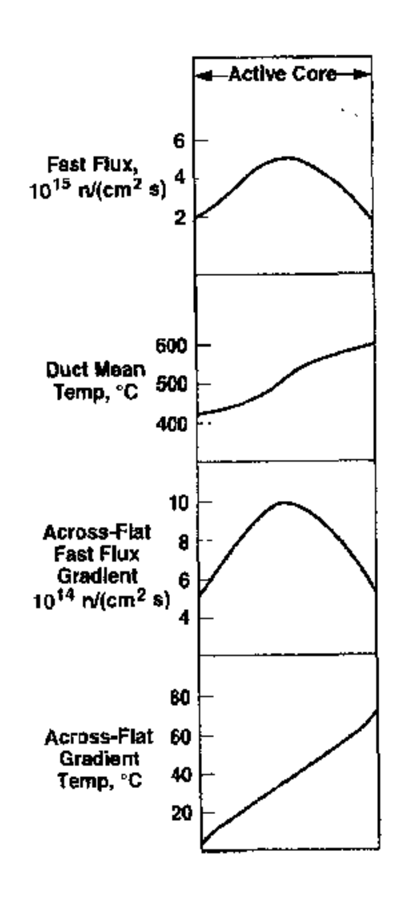


图6-127 控制六角套管行为的环境因子的轴向变化(Boltax，1992)

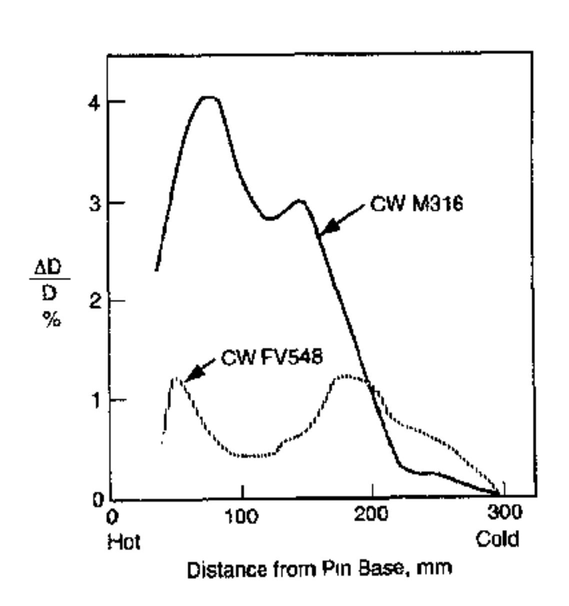


图6-128 在DFR中辐照的燃料棒包壳上所观察到的双隆起变形分布曲线(Lippens等，1987)

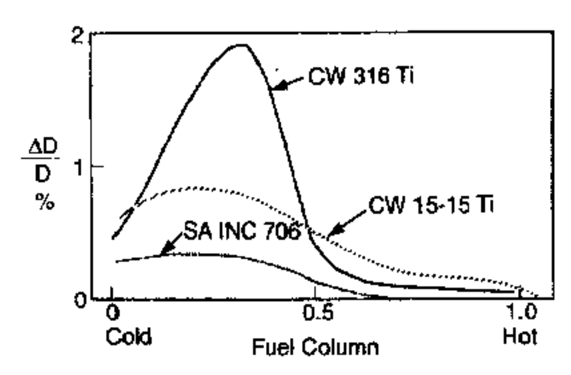


图 6-129 在 PHENIX 堆中辐照的燃料棒包壳上所观察到的单隆起变形分布曲线（Lippens 等，1987）。峰值变形出现在离具有 93dpa 峰值辐照水平的堆芯中心线以下很远处

· p. 509 ·

沿燃料棒长度的总肿胀也对应于这样的梯度，如图 6-131 所示。这一情况下，如同 Soderberg 关系所确定的那样，长度应变只是由于肿胀而不是由于辐照蠕变（Soderberg，1941；Norton 和 Soderberg，1942）。注意由名义上类似但批号不同的管制成的几根燃料棒比邻近的棒要高些，这反映了成分及制造史上很小的差别对肿胀的影响。与此类似，Reshetnikov（1991）表明了一个子组件中个别燃料棒伸长的差别也是由于成分，主要是含硅量的不同。

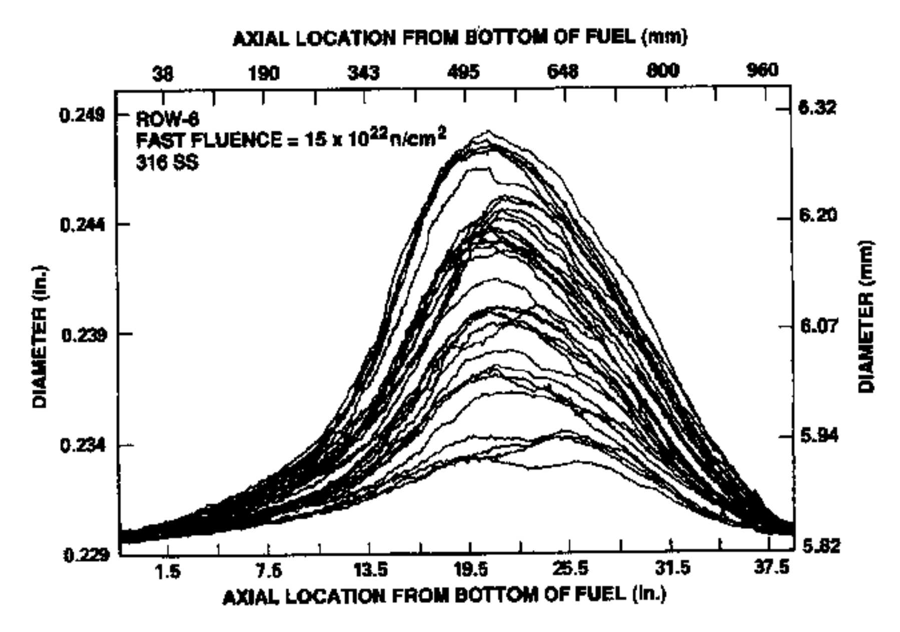


图 6-130 位于具有很大注量率梯度的外排组件中的大量燃料棒得到的直径分布（Makenas 等，1990a）

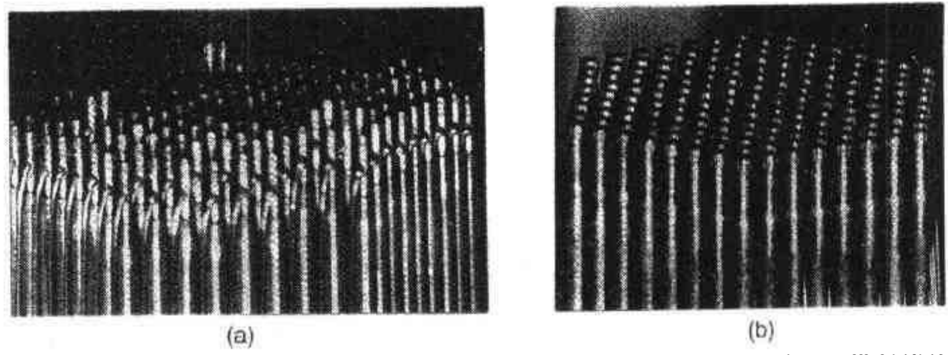


图 6-131 (a)一束辐照到峰值注量为 2.1×10^{23}n · cm^{-2}($E>0.1$MeV)的 D9 燃料棒的顶部，表明了与燃料棒长度的变化对应的束棒横截面上注量率和温度梯度，还有燃料棒制造史及成分上很小的变化；(b) 用 1.9×10^{23}n · cm^{-2}($E>0.1$MeV) 辐照下不肿胀的 HT9 包壳制成的不变形燃料棒组件(Makenas 等，1990a)

6.6.5.1 蠕变和肿胀诱发应力之间的相互作用

肿胀和蠕变的梯度能够导致部件的相互作用，这一作用可以影响堆芯的反应性、控制棒的运行、冷却剂的流动以及需要时部件取出和更换的可能性。由于蠕变和肿胀是密切相关的，这样的相互作用所产生的应力决不会达到自身发生破坏的水平，但能引起畸变而促使其它方式的破坏，特别是如果它们堵塞了冷却剂的流动或是导致了为取出部件所需的力大幅度提高则更是如此。蠕变-肿胀相互作用的一个早期例子出现在 EBR-2 中高中子注量辐照后的六角套管里。当管子直径增加时，每个平面上隔开相邻管子的支座凸起或“波纹”被压到管表面内，形成了如图 6-132 所示的沟槽。

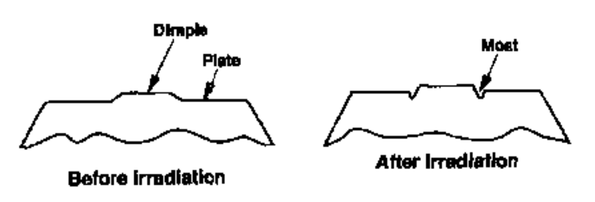


图 6-132 EBR-2 中六角导管隔架波纹的变形（Harkness 等，1970）。波纹高度从 0.017 降到 0.002 英寸，沟槽宽 0.006 英寸，深 0.008 英寸

由同样合金制成、但所处环境因素不同的部件间相互作用能够产生肿胀的差异。它在不同合金制成的部件间也能产生。肿胀和辐照蠕变差异的合成作用能导致如图 6-133 及 6-134 所示的畸变。

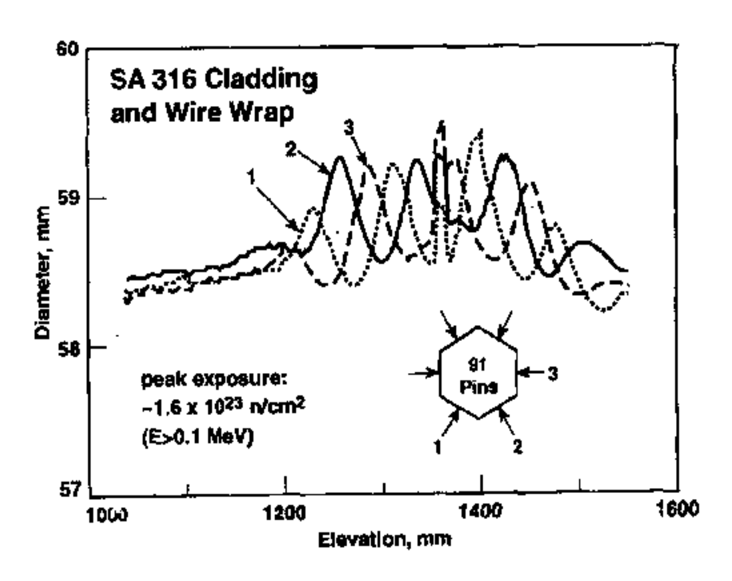


图 6-133 EBR-2 驱动燃料组件中分隔单个燃料棒其周围六角管的螺旋形绕丝之间的相互作用(Porter 未发表的数据)

• p. 511 •

施加于肿胀部件上的约束力将倾向于限制其运动，而辐照蠕变会使受约束体积增量，朝着无约束的方向分布。注意图 6-135 上 20%冷加工 316 制成的燃料棒束强烈辐照后出现了清晰的“波浪形”。对应于隔开燃料棒的螺旋形绕丝以及相邻燃料棒的约束和相互作用而施加的约束力，该波浪形相当于燃料棒上螺旋形的永久变形。这一相互作用还使得燃料棒的横截面上出现椭圆形畸变(图 6-135b)。有趣的是周期性的螺旋形变形对燃料组件的运行没有明显的影响。

• p. 512 •

对应于局部温度、离位损伤速率及应力水平的变化，装入燃料棒组件的六角管发生变

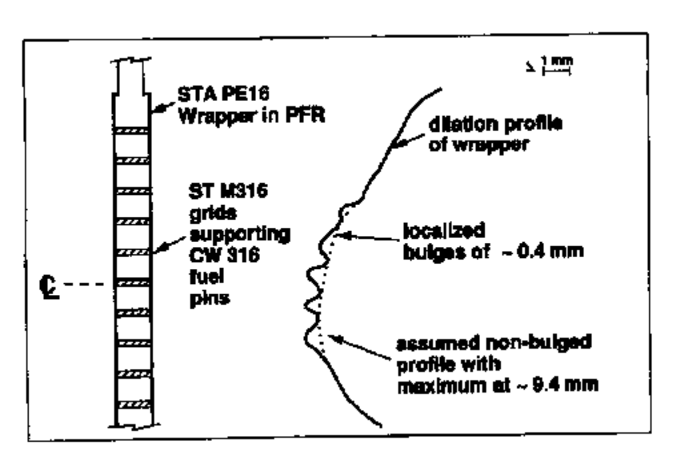


图 6-134　PFR 子组件中因两种钢的不同肿胀行为引起的格架和外板之间的相互作用(Higginson 和 Lilley,1990)

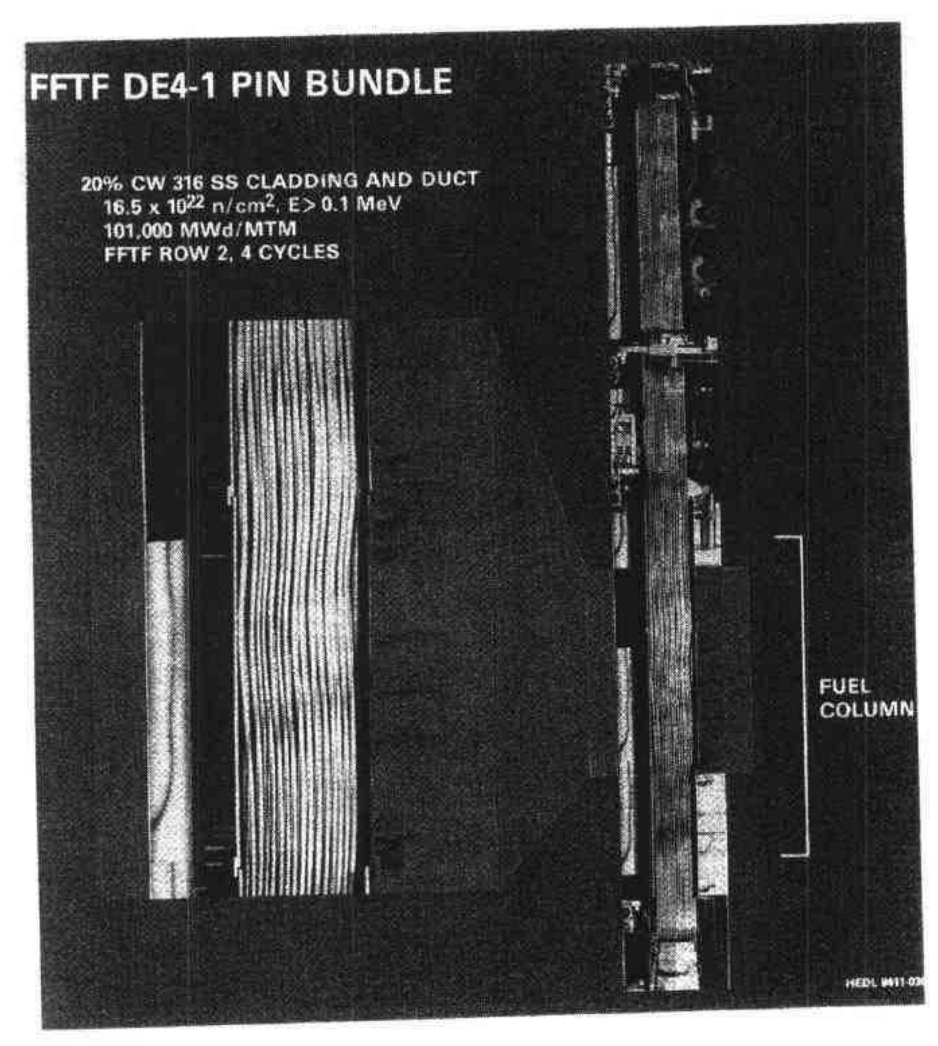


图 6-135a　在 FFTF 中辐照到 1.65×10^{23}n・cm^{-2}(E>0.1MeV)20%冷加工 316 绕丝燃料棒包壳的螺旋形变形所引起的波浪形(Makenas 等,1990a)

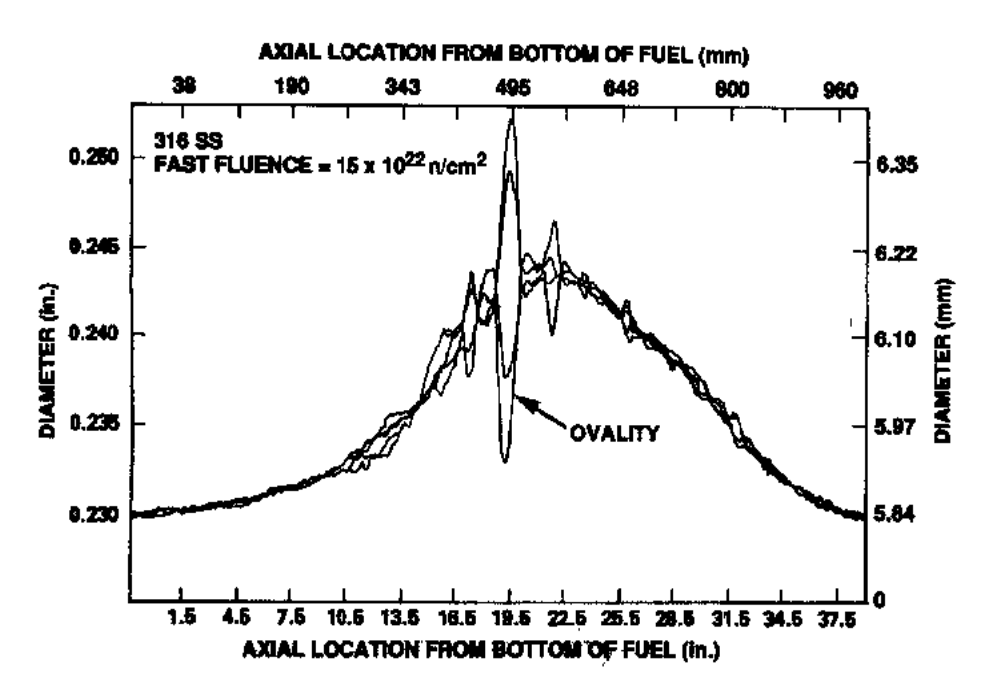


图 6-135b 单根 FFTF 燃料棒的直径测定。每条曲线是不同周向上得到的直径分布，表明了与绕丝及相邻燃料棒的肿胀—蠕变相互作用所引起的椭圆形(Makenas 等，1990a)

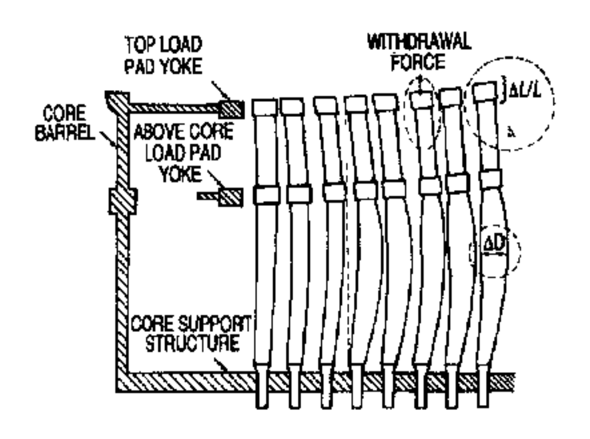


图 6-136 限制 FFTF 套管寿命的主要因素示意图(Leggett 和 Walters，1993)

形时，它们彼此间也有相互作用。图 6-136 说明了所出现问题的类型，这些问题能限制单个管子的寿命。

6.6.5.2 降低肿胀与蠕变后果的措施

• p. 513 •

显然肿胀降低的本身解决了前几节中讨论的大多数问题。尽管大多数方法集中在延长奥氏体钢的肿胀孕育期上了，最成功的策略还是用铁素体-马氏体钢制成的部件来取代奥氏体钢制成的包壳、金属线和套管。在 FFTF 堆芯中心区进行的堆芯示范实验证明了这一策略的可行性，实验中用了十个 HT9 燃料组件和六个再生组件作部分堆芯装载(Baker 等，1993；Ethridge 和 Waltar，1989；Bridges 等，1991)。

尽管已使设计公差做到能吸收因肿胀引起的尺寸变化和畸变，还有其它方法来减缓其影响。其中之一就是加上了一些约束系统，它们使部件弯曲度部分减少或改变方向。例如 FFTF 中的堆芯约束系统在限制堆芯总畸变方面非常成功，而同时保持了停堆后可以很容易取出燃料组件的能力(Sutherland，1984；Hecht 和 Trenchard，1990)。

另一个方法就是使位于很大注量率梯度上的组件作周期性的旋转。已发现这能有效地缓和肿胀诱发弯曲的影响，但这对改善因热梯度诱发应力所产生的弯曲不起作用(Shields，1981)。由于出现旋转时有着与所积累的注量直接相关的好处，已发现旋转使得 FFTF 中的径向反射层子组件的寿命大大延长了(Hecht 和 Trenchard，1990)。

• p. 515 •

6.7 辐照诱发的力学性能变化

6.7.1 易于空洞肿胀的奥氏体合金

很早就认识到了不锈钢的辐照诱发脆性是 LMR 性能的主要潜在限制因素之一(Bloom，1972；Bagley 等，1972；Harries，1979)。如图 6-137 和图 6-138 所示，在与 LMR 有关的温度下辐照，甚至最简单的退火状态奥氏体合金都常常导致了强度的增加和延性的降低。辐照奥氏体合金另一个特性就是屈服强度接近极限强度时出现塑性的丧失，特别是在较低的辐照温度下更是如此，见图 6-139。与 6.4 节所述的显微组织饱和的概念相一致，无论在不出现空洞的温度(图 6-140)还是在比较容易形成空洞的温度下(图 6-142)，饱和屈服强度通常都与合金的初始热机械状态无关。

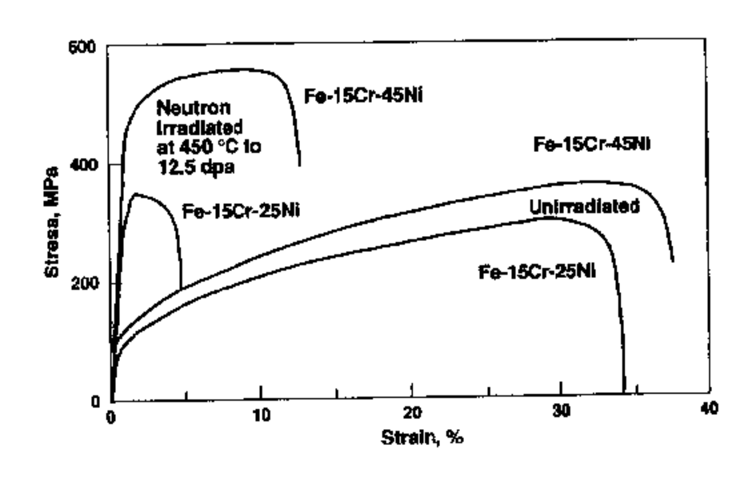


图 6-137 Fe-15Cr-25Ni 及 Fe-15Cr-45Ni 试验用合金在 EBR-2 中 450℃下辐照到 12.5dpa 后观察到的室温拉伸性能的变化(Garner 和 Toloczko，1993)

然而 316 不锈钢的饱和强度水平与辐照温度密切有关，如图 6-141 到图 6-143 所示，这反映了空洞、位错环和沉淀的密度对温度的强烈依赖关系。在退火 1.4988 不锈钢中也观察到了饱和强度对温度的类似依赖关系(Ehrlich，1985)。

然而前面已表明了位错网饱和密度与温度的依赖关系不大，它还低于辐照前典型冷加工钢中所看到的水平。这样，冷加工钢由于辐照时位错网密度很快降低到饱和水平，特

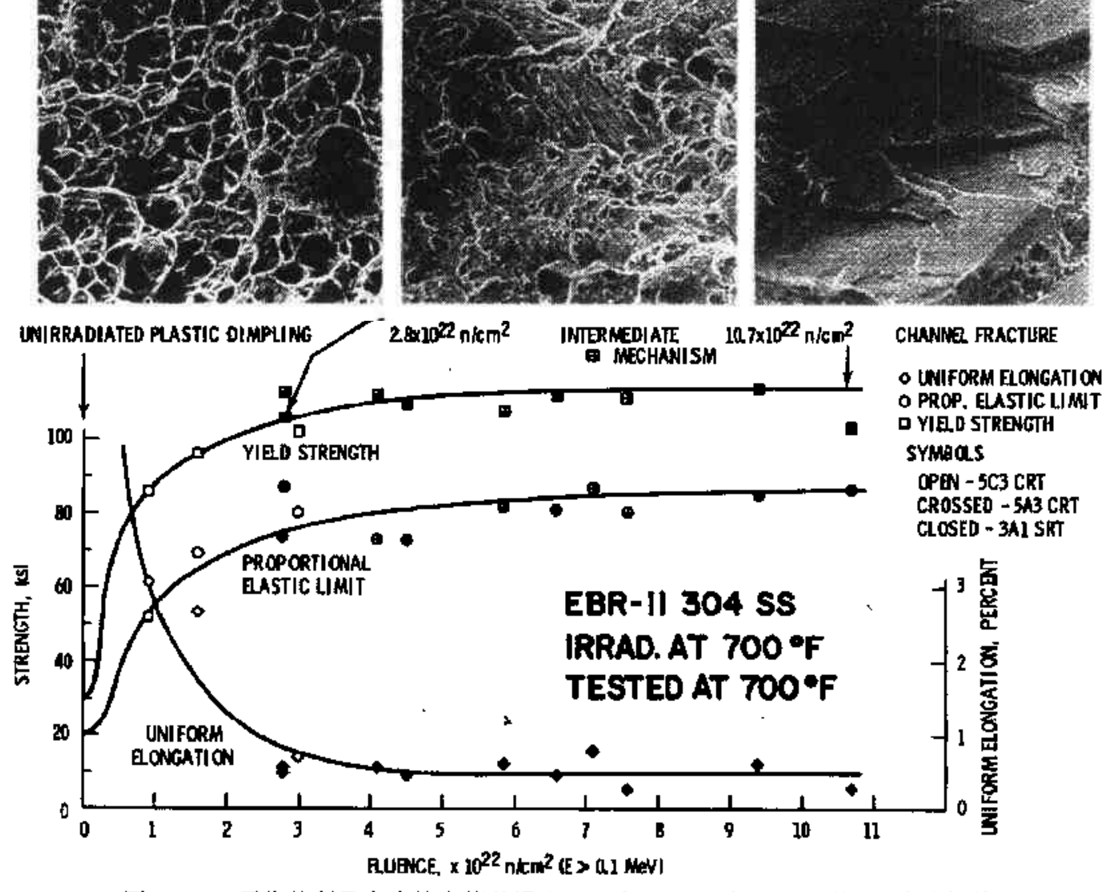


图 6-138 用作控制及安全棒套管的退火 304 在 EBR-2 中 370℃下辐照后观察到的强度的增加、延性的丧失和破坏方式的改变(Fish 等, 1973)

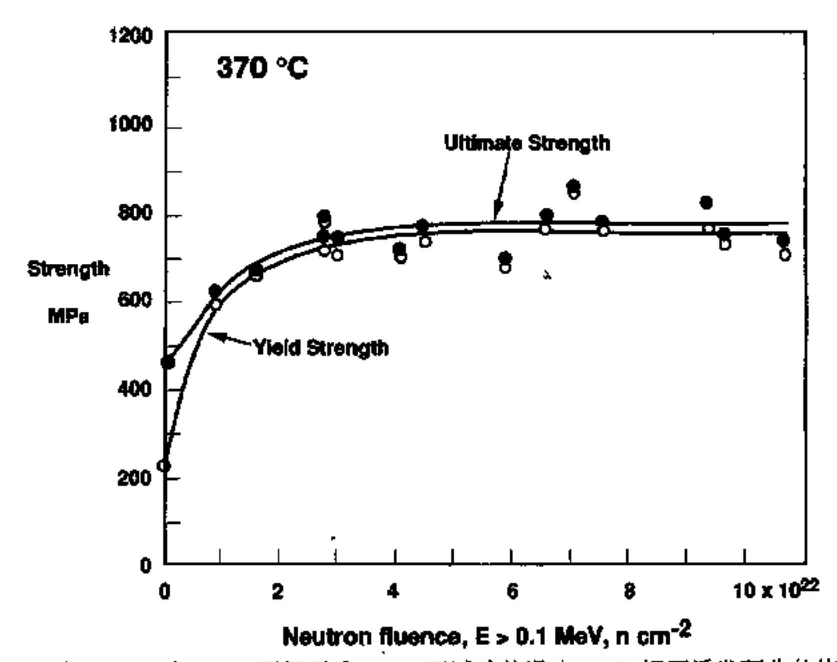


图 6-139 在 EBR-2 中 370℃下辐照及 370℃下试验的退火 304L 辐照诱发硬化的饱和，表明了辐照初期屈服强度接近极限强度时所引起的塑性丧失(Holmes 和 Straalsund，1977)

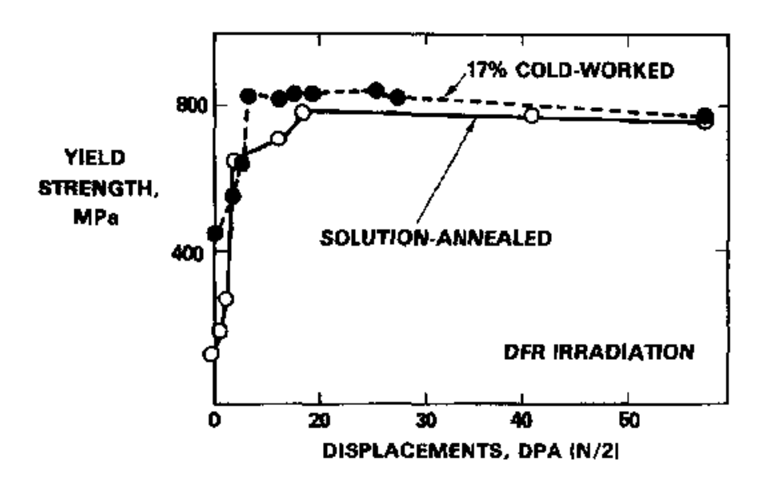


图 6-140 M316 不锈钢在 DFR 中 300℃下辐照后屈服强度的变化
(Bagley 等,1972)。这一温度下空洞不容易形成

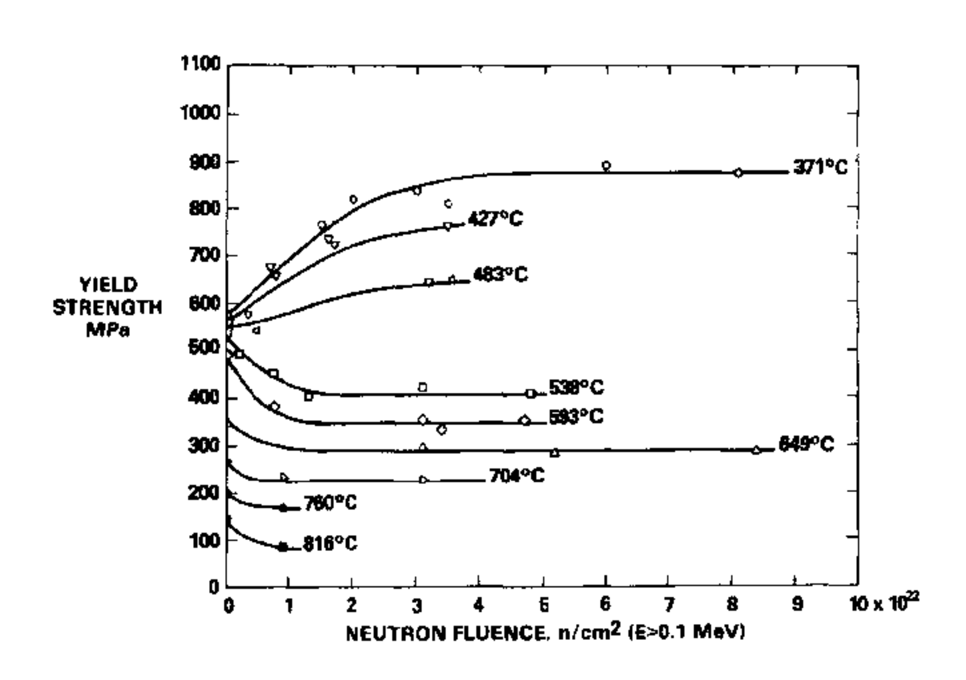


图 6-141 AISI 316 不锈钢在 EBR-2 中空洞肿胀区内温度下
辐照时屈服强度的变化(Garner 等,1981c)

别还由于其它显微组织组分在高温下发展程度较低,所以在较高的辐照温度下常常出现软化。

• p. 516 •

如图 6-144 所示,饱和强度水平也敏感于离位速率,这反映了各种显微组织组份对这一重要变量的依赖关系。比较 PHENIX 堆的中心区和边缘区辐照所产生的强度变化也观察到了类似的行为(Dupouy 等,1983)。此外,瞬态区通常是(但不总是)敏感于离位速率,如图6-145所示。

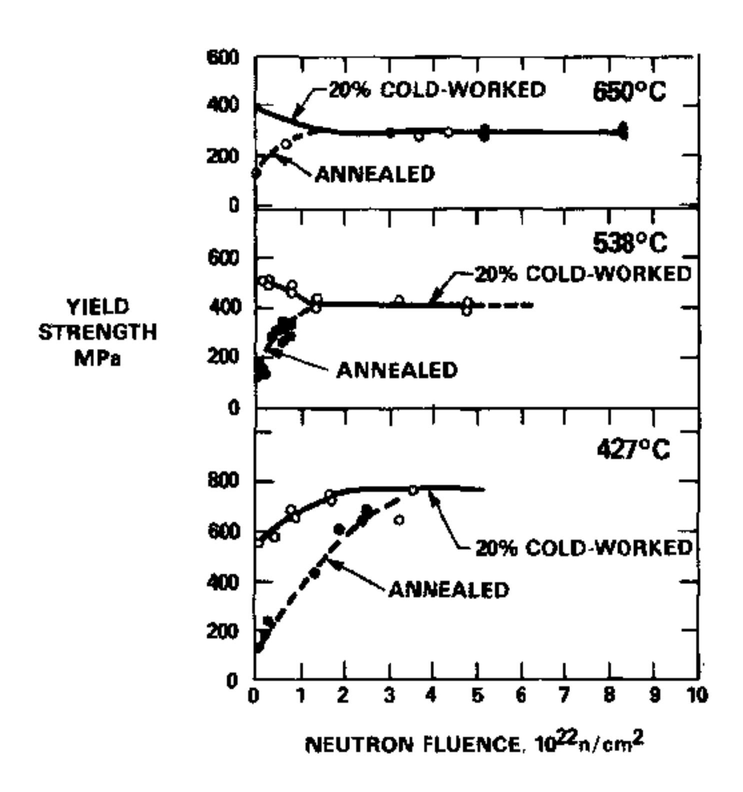


图 6-142　20%冷加工 AISI 316 不锈钢在 EBR-2 中辐照时温度及中子注量对屈服强度的变化的影响(Garner 等,1981c)

• p. 517 •

然而前面确定的饱和概念有一个重要的例外。如果辐照温度足够低,以致于缺陷的再结合及辐照诱发的高密度缺陷簇的共同作用会强烈地限制位错的活动能力和与之有关的位错自湮灭,那么退火和冷加工的显微组织不可能达到同样的饱和强度水平。图 6-146 所示就是一例。图 6-146 还表明塑性几乎全部丧失了,在混合谱堆中较低的温度下辐照后,在较低的 dpa 值(≤10dpa)就能出现这一现象。在 LMR 谱下也可能会出现这种塑性丧失,但 LMR 入口温度常常≥270℃。冷加工试样中曾测得总延伸率为 3%—6%,看来它随着辐照注量的增加而下降。

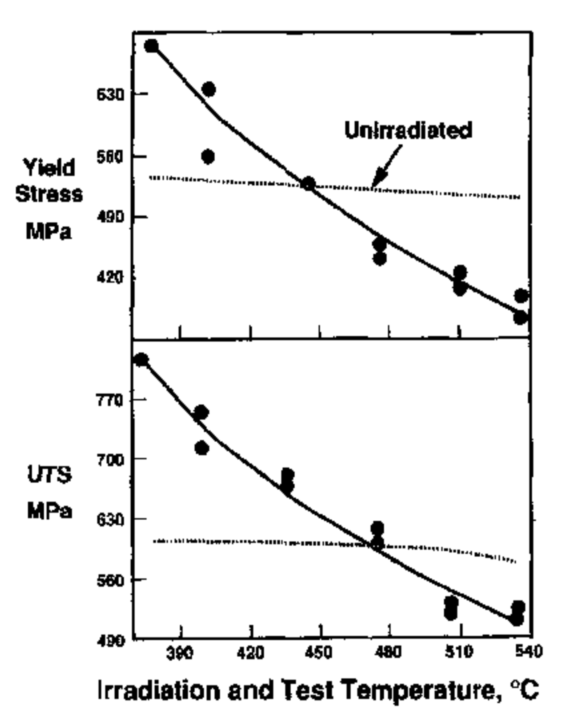


图 6-143　冷加工 316Ti 不锈钢制成的 PHENIX 六角包套因辐照诱发的拉伸性能的变化,表明冷加工钢在较低温度下有硬化倾向,在较高温度下有软化倾向(Lippens 等,1987)

图 6-146 中 250℃下观察到的延性行为不涉及到任何严重程度的空洞肿胀,但可能涉及到氦泡的形成,在这些大量产氦的反应堆中氦泡形成于含镍的钢

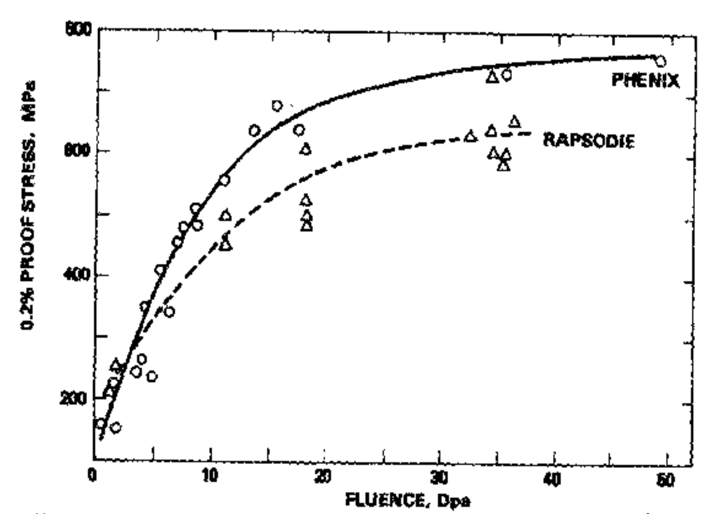


图 6-144 退火 316 不锈钢在 PHENIX 及 RAPSODIE 堆中 390±10℃下辐照后所出现的强度行为(Dupouy,1977)。PHENIX 堆运行的离位速率要比 RAPSODIE 堆高 3 倍

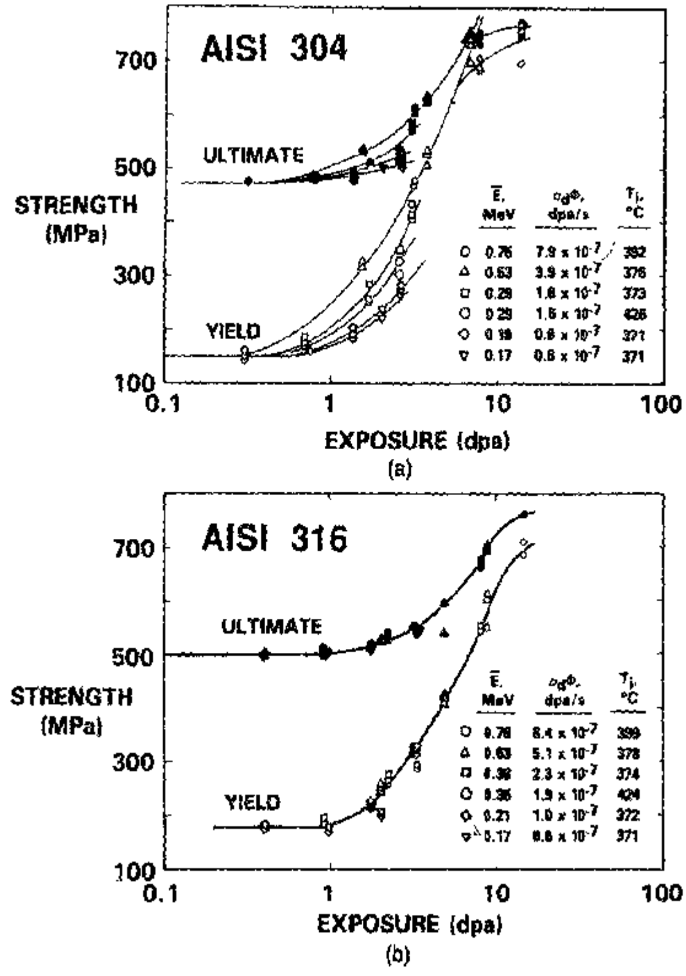


图 6-145 退火 304 及 316 不锈钢在 EBR-2 中 371－426℃下辐照和在 385℃下试验所观察到的强度变化(Brager 等,1984)。显微观察表明,显微组织对离位速率的依赖关系与每种合金表现的宏观性能是一致的。AISI 316 中沉淀对注量率的依赖关系抵销了其它显微组织组元相反的依赖关系

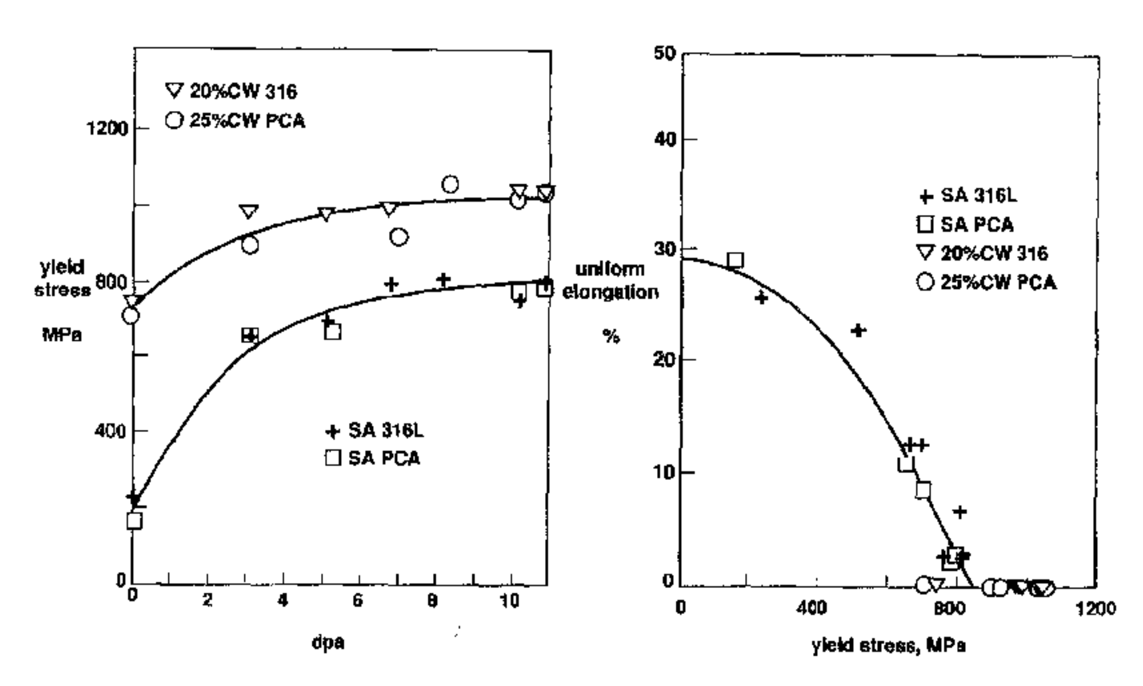


图 6-146　两种不锈钢在 HFIR，HFR 和 R2 混合谱堆中 250℃下辐照所观察到的硬化和韧性丧失，其氦/dpa 比的范围为 10 −35appm/dpa(Elen 和 Fenici，1992)

中。然而，肿胀出现在较高温度时，它对结构合金的力学性能会产生很大的影响。

• p. 519 •

如同前面所讨论过的那样，大多数商用奥氏体合金中只是在较长的显微化学控制的孕育期以后才出现肿胀。虽然退火材料常常达到和冷加工合金一样的饱和强度水平，它们开始肿胀一般要早得多，但是肿胀行为的这一差别并不反映在初期的强度行为上。所以，看来在辐照初期空洞对硬化的贡献较小。Garner 等(1981c)对冷加工及退火合金都描述了各种显微组织组份的时间关系的硬化贡献。

• p. 520 •

随着空洞成为显微组织的一个重要部分，在断口表面的特征上就开始观察到了其对力学性能的影响。注意在图 6-138 中，尽管在"沟槽(channel)"断口占优势以前很久，强度和延性两者都达到了饱和水平，但从韧窝断裂到沟槽断口是逐渐变化的。虽然看来这些平坦的小刻面表面可能来自脆性解理，实际上却代表了断裂前这里出现了强烈的局部流变，其塑性应变有百分之几或更高。Hamilton 等(1987)表明在高温拉伸试验时，小刻面表面横切的空洞因数以千计的位错通过而完全抹去了，在其原来存在的表面上未留下任何迹象。如图 6-147 所示，合金内这一局部流变过程表现为高畸变的空洞带。利用电子显微镜在合金邻近断口表面的区域观察过这些带。Shcherbak 和 Dimitriyev(1987)以及 Fish 等(1973)也报道了类似的畸变空洞带。

随着肿胀的增加，它对力学性能的影响变得更加突出。Fissolo 等(1990)表明，钛改性 316 不锈钢的延性随着肿胀的增加而不断下降，当肿胀≥6%时就出现了无断面收缩的拉伸断裂(图 6-148 到 6-150)。在高于≈10%的肿胀范围钢就完全没有延性了。Fissolo 等在 Charpy 冲击试验中也观察到了肿胀和脆性破断间的类似关系，如图 6-151 所示。注意在总吸收能方面所观察到的饱和水平也出现在肿胀≈6%时。在拉伸及 Charpy 两种试验中

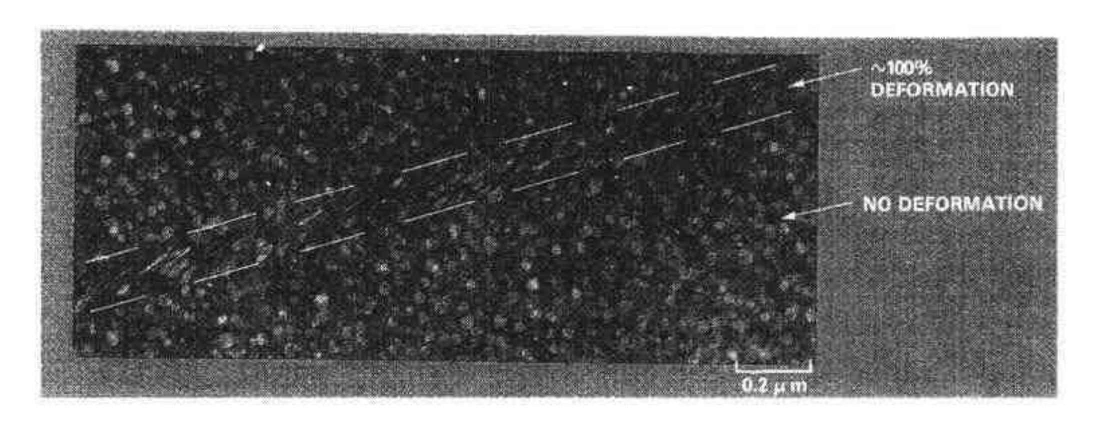


图 6-147 退火 304L 在 EBR-2 中 387℃下辐照到 38dpa 和在 370℃下作拉伸试验，由强烈的局部流变所引起的空洞河流状剪切(Laidler，Hanford 工程发展实验室)

都观察到断裂区是穿晶的，它由塑性区和平面区混合而成，而且随着辐照的增加平面区的比例升高。Hamilton 等(1987)指出，不管肿胀孕育期持续时间如何，各种钢在 EBR-2 及 FFTF 中≈400℃下辐照到肿胀接近 10%时，占统治地位的平面区就接近 100%(图 6-152)。

• p. 521 •

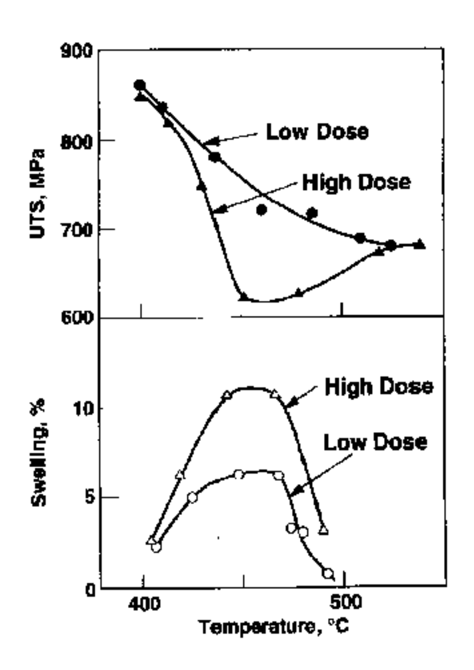


图 6-148 20%冷加工钛改性不锈钢制成的两个同样的六角包套在 PHENIX 中辐照到不同注量，肿胀高于≈6%时开始出现强度损失(Fissolo 等，1990)

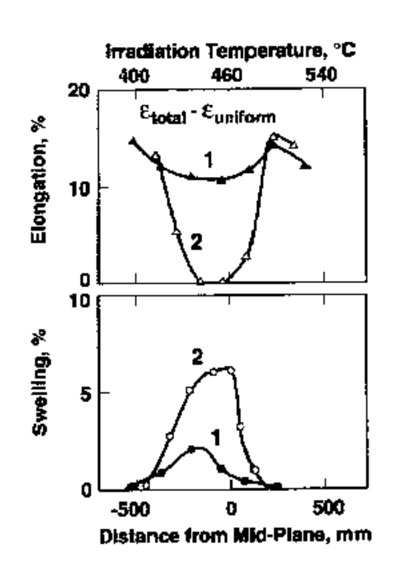


图 6-149 不同两炉次 20%冷加工钛改性不锈钢在 PHENIX 中同一温度下辐照到相同注量，观察到在肿胀达到≈6%时，均匀延伸率接近总延伸率(Fissolo 等，1990)

在 Fissolo 和 Hamilton 的研究中，随着肿胀的增加都观察到了断口表面相对于拉伸轴从 45 转到 90°。其它研究也观察到了高注量辐照后的钢中破坏倾向于出现在与应力轴垂

直的面上。Neustrov 和 Shamardin(1991)对在 BOR-60 中 400 -500℃下辐照的退火 Fe-18Cr-10Ni-Ti 钢定量地研究了这一行为。注意在图 6-153 中断口表面的旋转是与因屈服强度的极限强度和汇合而引起的塑性丧失相一致的。

• p.522 •

Fissolo 等(1990)及 Neustrov 和 Shamardin(1991)的研究还都表明,原先因辐照而硬化的合金在某临界肿胀水平下接着出现了强度上的软化,如图 6-148 及 6-154 所示。但是在这两个研究中产生软化和出现零延性的临界肿胀值都是完全不同的。其差别大概是由于不同反应堆中每种钢产生的空洞,可能还有沉淀的密度不同所致。Neustrou 等(1990)也提出了类似的解释来说明另外两种钢塑性丧失的临界肿胀值的差别,如图 6-155 所示。注意 Neustrov 研究中的每种钢是在不同温度范围内辐照的,对包套钢出现肿胀峰值的温度较低。这样在包套钢中峰值肿胀区的空洞密度较

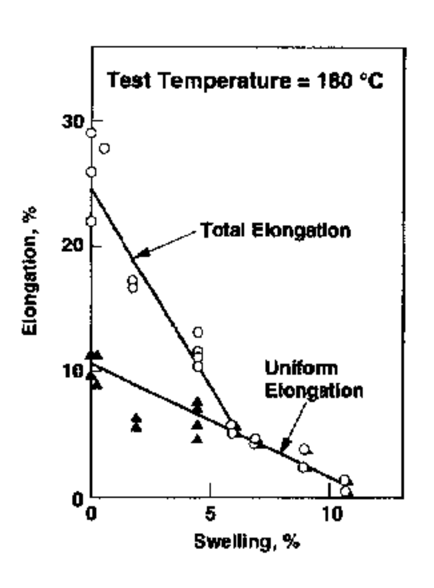
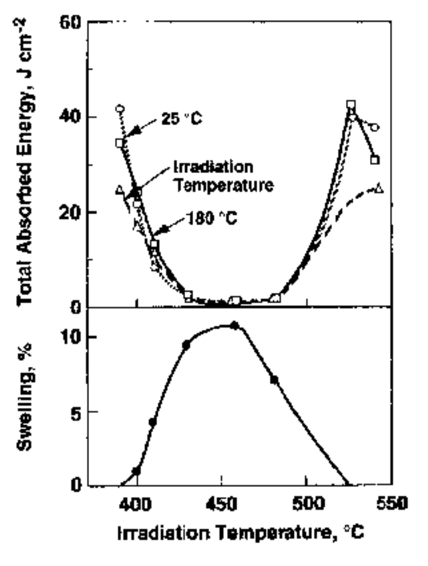


图 6-150 几炉 20%冷加工钛改性不锈钢在 PHENIX 中一个温度范围内辐照到不同 dpa 值时测定的延性损失与胀肿间的关系(Fissolo 等,1990)



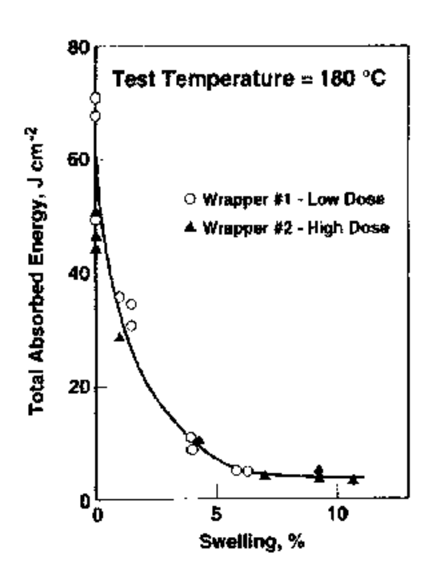


图 6-151 Charpy 冲击试验得到的肿胀与脆性的关系,试样是从钛改性不锈钢制成的 PHENIX 包套结构上切得的(Fissolo 等,1990)

高,空洞间应力集中程度也较高,而临界肿胀值较低。

• p.523 •

Neustrov 等(1990)对显微组织的解释表明,每当各种显微组织组分的平均尺寸超过其平均间距的 40%时,平均应力集中系数的计算值就出现突然的增加。事实上在宏观尺度上达到屈服强度以前很久,空洞间微观尺度上的应力已超过了屈服强度。Neustrov 等还推断,有着大量沉淀的合金具有较高的应力集中潜在能力,所以为达到零延性临界值必须的肿胀量也小。

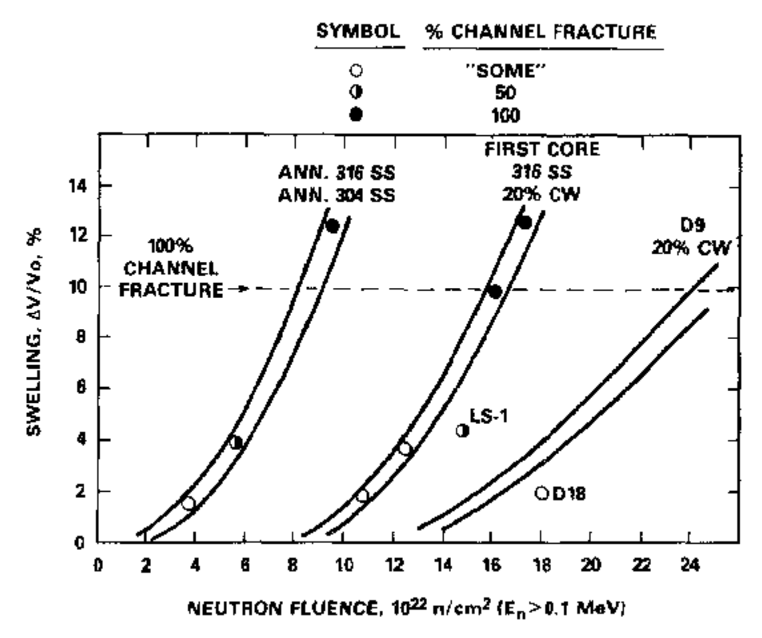


图 6-152 各种不锈钢在 EBR-2 中≈425℃下辐照和在 20 480℃下作拉伸试验时肿胀与沟槽断口的关系(Hamilton 和 Johnson 未发表数据,西屋 Hanford 公司)

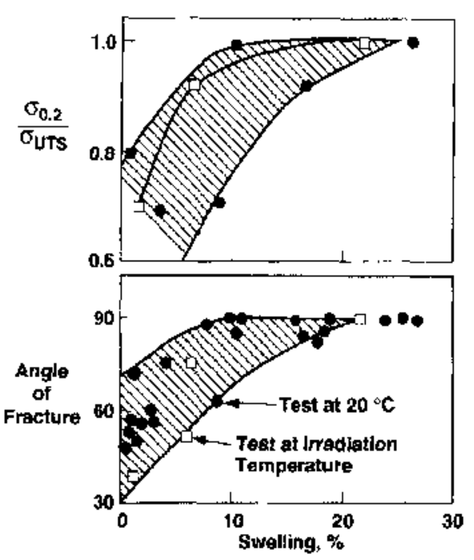


图 6-153 退火 Fe 18Cr-10Ni-Ti 钢在 BOR-60 中 400—500℃下辐照后肿胀对断裂性能的影响(Neustrov 和 Shamardin,1991)

• p. 524 •

在这一方面认定沉淀及空洞的应力集中效应是硬化及软化两者的唯一来源是适宜的,还有局部流变,相关的延性丧失以及断口表面的旋转也是来自这些原因。但是空洞还有别的二级效应也可能对这些现象有所贡献。一个潜在的空洞二级效应可能与择优形成某些类型的沉淀相有关,而不是其它原因。因此就出现了不同的应力集中和裂纹萌生机会。如同 Wolfer 和 Garner(1984)所评述的那样,还有另一个二级效应来源就是空洞对弹性常数、泊松比和热导的影响。对较大肿胀量下的软化效应特别重要的是空洞所引起的剪切、杨氏和体弹性模量的降低。在中子辐照不锈钢中已对其作了测定,结果是每百分之一肿胀大约下降 2.5%(Marlow 和 Appleby,1973;Straalsund 和 Day,1973)。像纯铜那样无明显肿胀孕育期的简单金属所作的拉伸试验中,由于上述模量的降低以及应力集中的共同作用,很大的肿胀量诱发了明显而容易观察的软化(Anderson 等,1992;Garner 和 Toloczko,1993)。

Hamilton 等(1987)证明,400℃左右温度下辐照 AISI 316 断口表面开始出现旋转及严重脆性是伴随着室温强度突然增加(与降低相反)到远高于原来达到的饱和值。对于代表了堆芯内运行和停堆后燃料操作工况的试验温度来说不出现这一后期的强度增加。

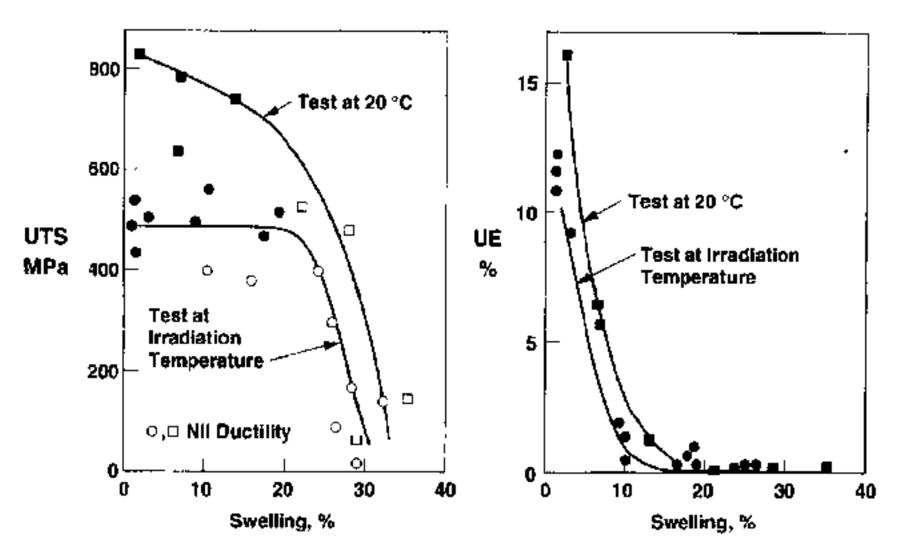


图 6-154　肿胀对图 6-153 所示退火 Fe 18Cr 10Ni—Ti 钢拉伸性能的影响，表明随着肿胀的增加出现了软化(Neustrov 和 Shamardin，1991)

Hamilton 及其同事们表明了这一强度增加的显微组织根源间接来自镍在空洞表面处的辐照诱发偏聚，它使空洞间金属的 M_s 温度下降。在空洞表面积较大的情况下镍的迁移量很大，所以镍的迁移不仅随肿胀量，也随空洞密度而增加，而在较低的辐照温度下空洞密度较高。

在较低的含镍量下，Fe-Cr-Ni 合金的堆垛层错能也是温度的强烈函数，它随温度的降低而减少(图 6-156)。这两个因素使得具有大肿胀量的低镍合金基体易于大量形成应力诱发的 ε 马氏体堆垛层错薄片(图 6-157)。Shcherbak 和 Dimitriyev (1987) 在 0Kh16N15M3B 室温拉伸试验后也观察到了这样的薄片，并称其为微孪晶。Shcherbak 和 Dimitriyev 以及 Hamilton 等也都表明在辐照过的奥氏体钢中，借助于薄箔的变形能够形成这样的薄片，而这些薄箔在变形前经过检验并未发现含有这种薄片。

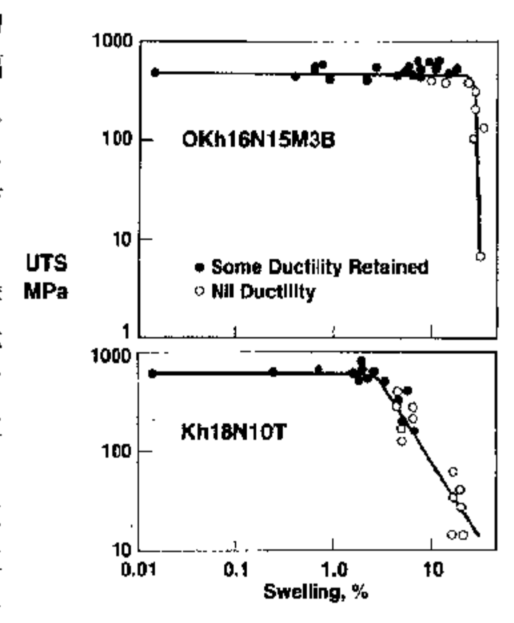


图 6-155　0Kh16N15M3B 包壳和 Kh18N10T 六角套管在 BOR-60 中辐照后肿胀对拉伸极限强度的影响(Neustrov 等，1990)。试验利用最大肿胀区切下来的试样并在辐照温度下进行

• p. 525 •

这些薄片是在较低温度而不是较高温度进行拉伸试验的初期形成。其形成大大地提高了进一步屈服所需的应力，很可能为裂纹的发展提供了通道。断口表面通常覆盖了由 ε 马氏体的剪切变形而产生的 α 马氏体。实际上 α 马氏体可以在裂纹尖端前方的高应力区形成。在高注量辐照过的 316 不锈部件从堆中取出后，这一应力诱发相的不稳定性造成了操作上的极大困难，但当部件保持液态钠的温度下时并进行堆芯操作并无此问题。

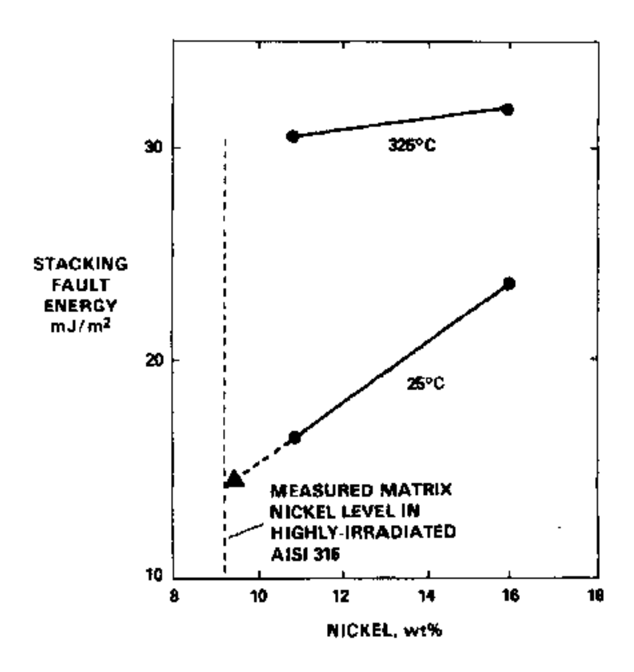


图 6-156 温度和含镍量对 Fe-18Cr-Ni 三元合金堆垛层错能的影响(Latanison 和 Ruff,1971)

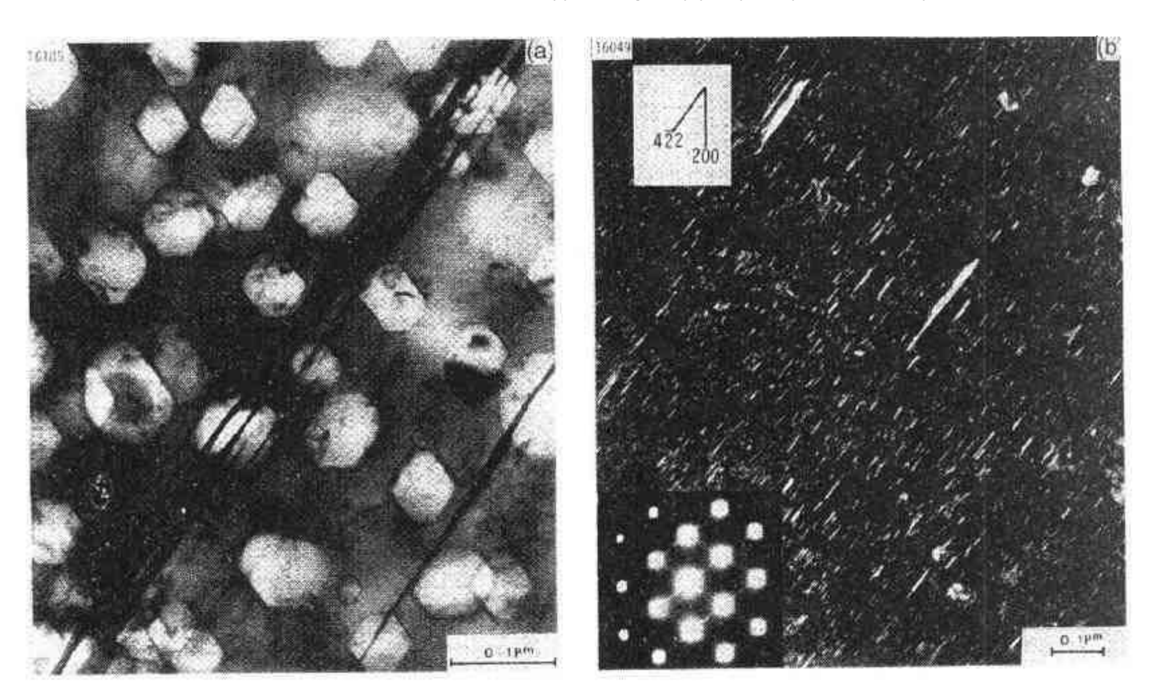


图 6-157 (a)高脆化 20%冷加工 316 六角套管中观察到的空洞及形变带的明场像;
(b)暗场像表示四组[111]面之一上的高密度 ε 马氏体堆垛层错薄片(Hamilton 等,1987)

· p. 526 ·

在 Hamilton 等所说的情况下,≈400℃辐照时 AISI 316 低温脆性的临界肿胀量是≈10%。316 和其它不锈钢在这样的脆性条件下仍然保持了中等的断裂韧性,这个观察结果是特别重要的。低温下观察到的脆性实际上是由同时发生的撕裂模量下降到零所引起,如图 6-158 所示(Mills,1982;Hamilton 等,1987;Huang,1992a,b)。这种很脆的合金在外加应力很低的情况下也不能用。如图 6-159 所示,这样脆的试样断口表面上所横切过的空洞

几乎没有畸变。冷加工 0X16H15M3B 在 BN-600 堆中辐照后(Porollo 等,1990)以及退火 316 不锈钢在 PHENIX 堆中辐照后(Dupouy 等,1983)的室温试验时也观察到了类似的断口表面。

· p. 527 ·

图 6-160 所示是低温装卸问题严重性的一个例子。当把在 EBR-2 中 400℃下辐照过的 AISI 316 蠕变试样管夹在虎钳上以切下一小段时它断成了三段(Porter 和 Garner,1988)。子组件中的其它辐照试样管装在六角套管组件内受到辐照后,当把它们从组件中拉出来时也发生了类似的脆性破坏。每种情况下,脆性管所用的钢都是处在热机械处理所能达到最大肿胀的状态,在靠近堆芯中心位置辐照到≈14%肿胀后发生了破坏。更抗肿胀的热机械初始状态经 400℃辐照后,同类蠕变试样管就没有观察到类似的脆性问题。在 550℃下进行的类似实验中,即使积累的肿胀量范围达到 9%—20%,任何热机械状态下辐照的蠕变盒也没有观察到破坏。

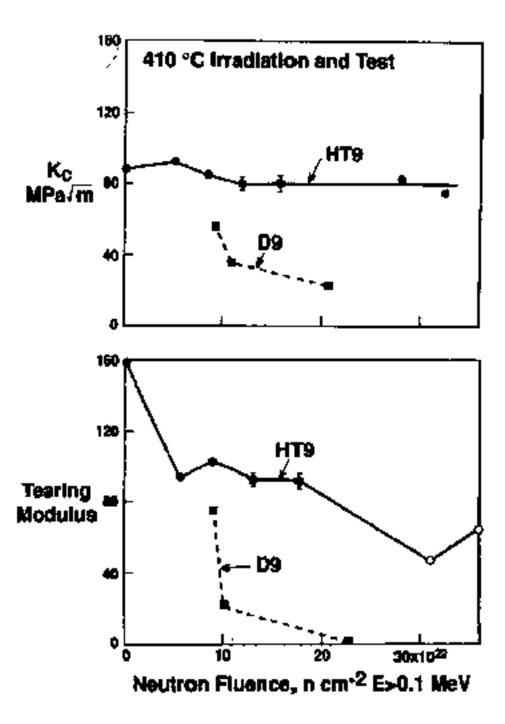


图 6-158 对应于 FFTF 中辐照的 D9 钛改性不锈钢和 HT9 铁素体-马氏体钢的断裂韧性及撕裂模量的比较(Huang,1992a)

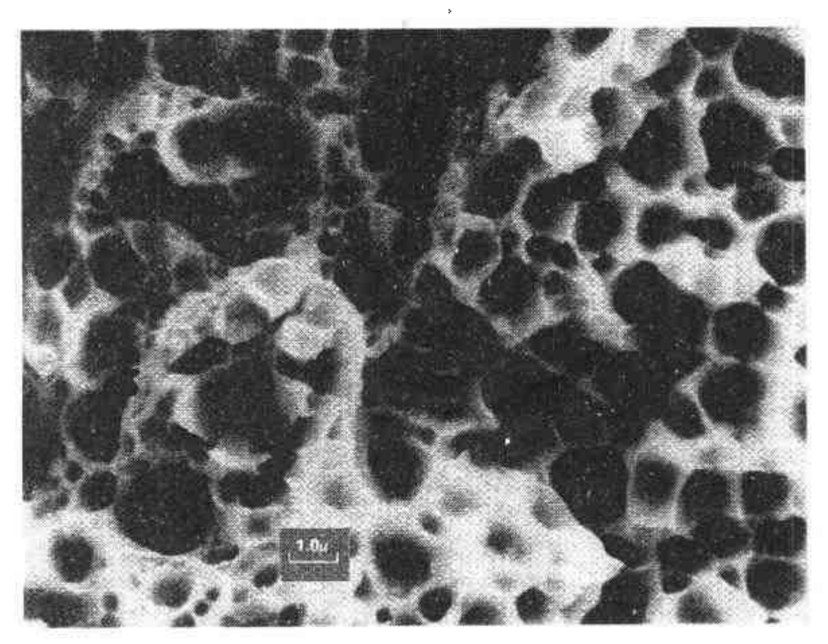


图 6-159 20%冷加工 AISI 316 在 640℃下辐照到 120dpa 后的断口表面,断口由试样在室温弯曲而产生,肿胀为 19%(Yang,西屋 Hanford 公司)

看来对每个辐照温度来说,给定合金中与室温操作有关的高脆性状态会出现在不同的临界肿胀量下。如图 6-161 和 6-162 所示,两根同类的 20%冷加工 D9 不锈钢燃料棒包壳,在室温常规操作下观察到了很脆的行为。每根棒所受的物理损伤不同,但两根棒在同

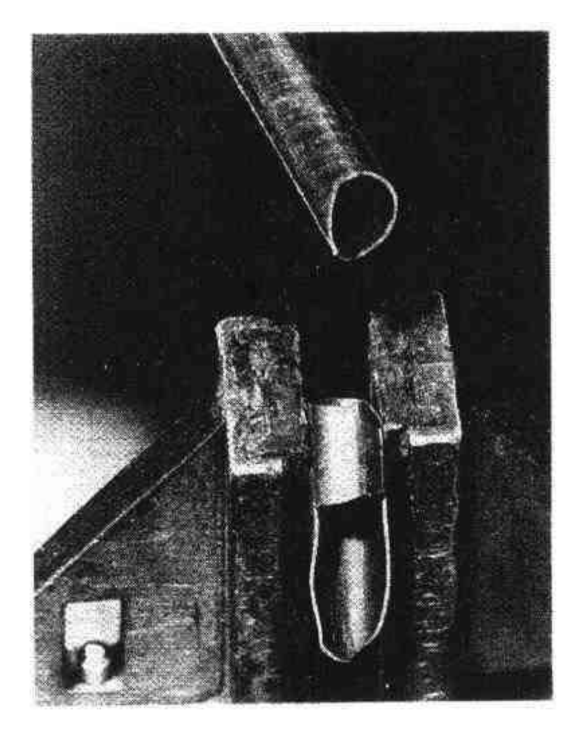


图 6-160　两次时效高肿胀状态下 AISI 316 制成的严重脆化充压管在室温装夹时的破坏。破坏出现在 400℃下辐照到 130dpa 后，其环向应力为 276MPa(Porter 和 Garner，1988)

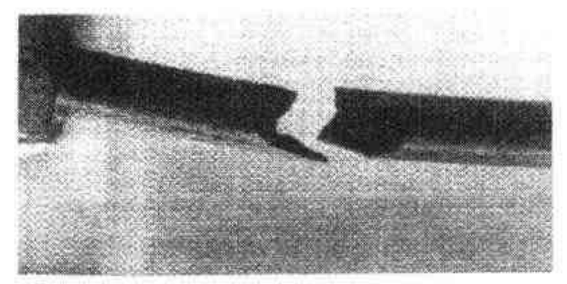


图 6-161　钛改性 316 燃料棒包壳在 FFTF 中辐照到峰值注量为～2.4×10^{23} n・cm^{-2} ($E>$ 0.1MeV)后常规操作时产生的堆外破坏。断裂在≈32%肿胀下出现(Makenas 等，1990b)

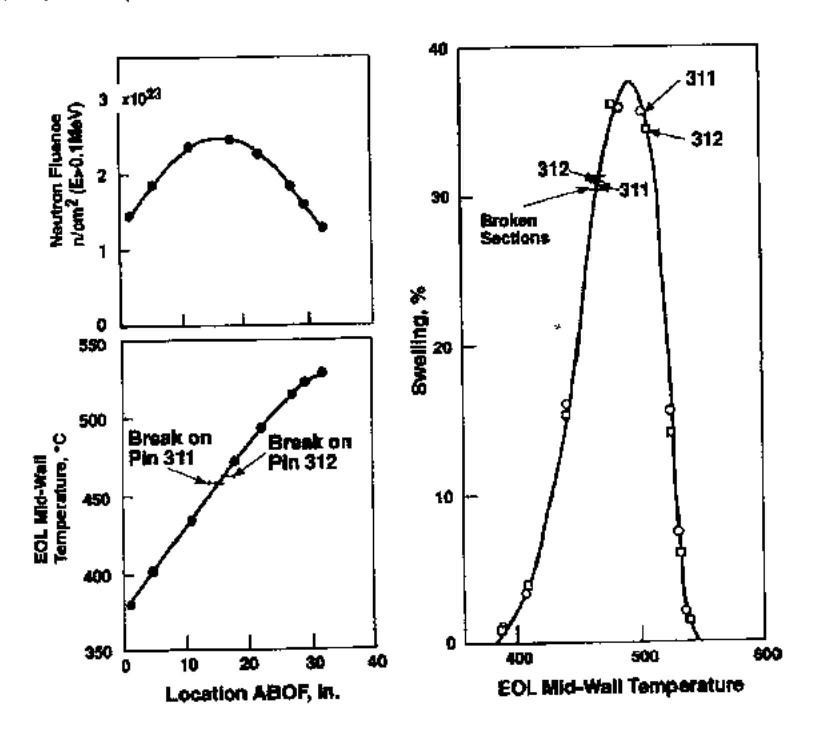


图 6-162　两种同类 D9 燃料棒包壳在 FFTF 中辐照后观察到的严重室温脆性状态(Garner 等，1993a)，ABOF 及 EOL 分别表示燃料底部以上及寿期结束

一位置破坏。由于注量率及温度在这些棒上的分布本性，在≈460℃下≈32%肿胀已超过了与温度有关的临界肿胀水平，而在其它温度下却还没有超过。注意到燃料棒在≈38%峰值肿胀量下并未破坏，表明不仅空洞体积，还有其分布都是重要的变量。如前所述，现认为空洞表面积是最重要的。基于这些破坏，Baker 等(1993)提出了 D9 包壳的燃料棒的辐照极限，即辐照引起的 10%直径应变是允许的最大值。

• p. 528 •

含镍量很低(<12%)的钢由于肿胀开始较早及马氏体转变的倾向较大，出现这一问题要容易得多。例如美国 LMR 计划很早就观察到了 AISI 304 不锈钢控制棒套管(≈9% Ni)在 EBR-2 中辐照到 7%—9%肿胀量后，会以极脆的方式发生破坏(Flinn，1973)。然而当时还不了解破坏过程的微观根源，只把破坏描述成局部流变现象。

尽管各种未辐照不锈钢的断裂韧性可以很不相同，但看来所有已研究过的钢在辐照时都经历了同样的韧性总体演变过程。Mills(1982，1987)表明了所出现的演变分三区。第一区涉及的是低剂量阈辐照范围(<1dpa)，该区内没有韧性损失，第二区的辐照范围为中等(1—10dpa)，该区内韧性随辐照很快下降，使得 J_c 降低一个数量级，撕裂模量降低两个数量级。最后达到了饱和区，在该区中增加辐照并不使韧性进一步降低。然而如图 6-163 所示，饱和值明显与初始韧性值无关。Mills 表明了奥氏体合金的焊件初始韧性值较低，饱和韧性值也较低。

• p. 529 •

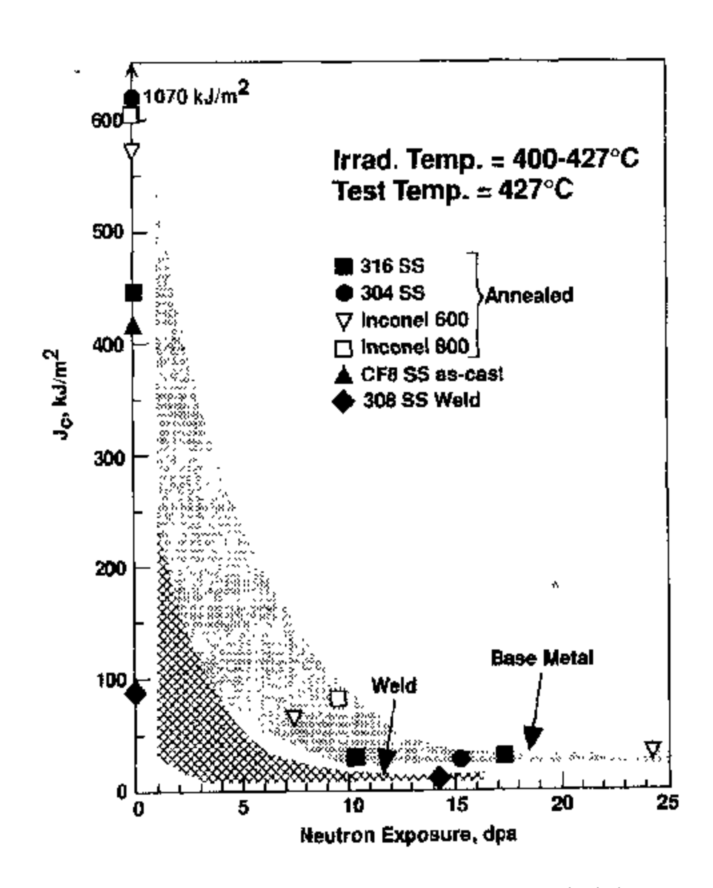


图 6-163　各种奥氏体钢和焊件中 J_c 断裂韧性的辐照诱发演变(Mills，1982)

但是如图 6-164 所示，断裂韧性值敏感于试验温度。在高温试验时，断裂方式从穿晶型变为晶间型，反映了试验温度对于基体强度及晶界氦脆两者的影响。然而促使高温脆化所需的氦量并不太高，在含镍量最低的合金经中等注量中子辐照后就可以很容易地达到。

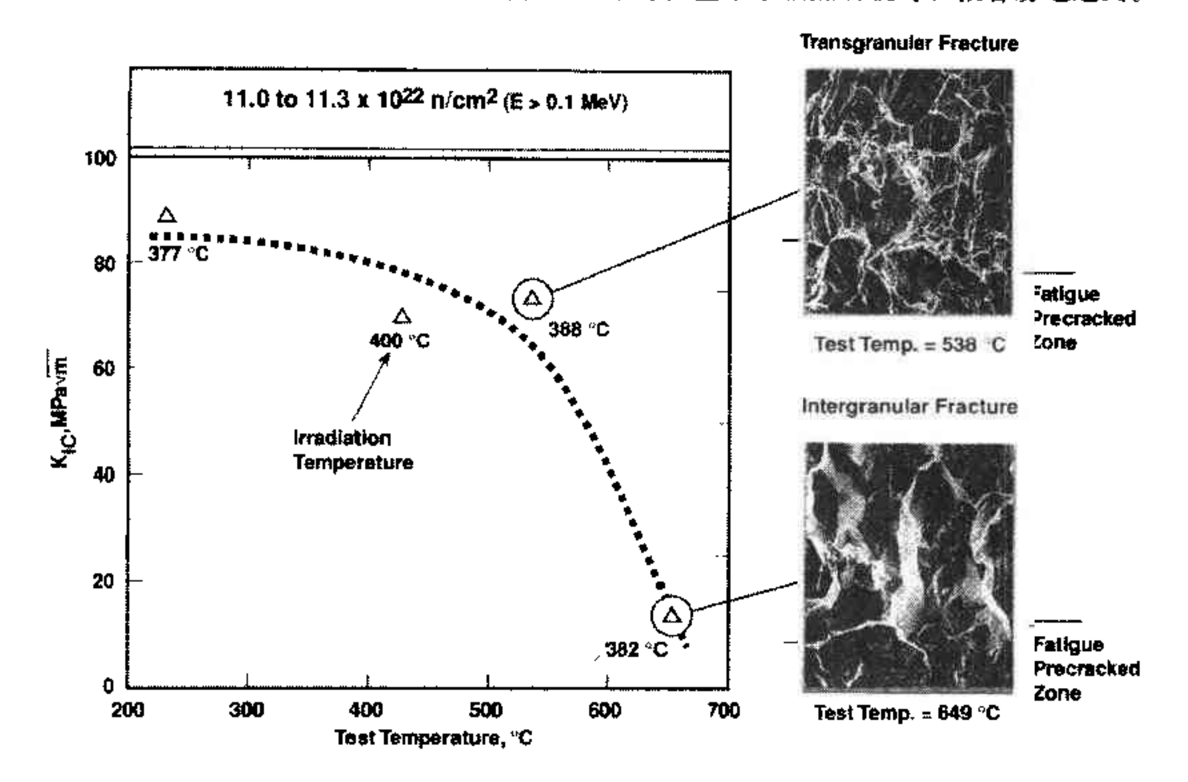


图 6-164 严重辐照的 20%冷加工 AISI 316 的断裂韧性和断口形式对试验温度的依赖关系(Huang 和 Wire，1983)

大体上看来，氦对力学性能的影响并不像 70 年代初期担心的那样显著。如同 Garner 和 Greenwood(1993)所评述的那样，早期有关氦作用的许多实验似乎受到了未控制变量的强烈影响，这些变量主要是温度、温度史和离位速率。在控制得更好的实验中已表明氦生成率对显微组织演变的细节确实有点影响，但在大多数情况下这一变化还不足以对宏观力学性能产生明显的影响。

如同 Mansut 和 Grossbeck(1988)所讨论的那样，特别是在很慢的慢应变速率试验中，高氦量可能影响到蠕变断裂寿命。有数据表明在较低的应力水平和应变速率下，在冷加工 AISI 316 充压管中观察到较高的破坏应变是由三晶界劈裂过渡到晶界空洞化所引起的，这支持了上述的可能性(Gilbert 等，1987)。由于辐照而使三晶界开裂向空洞化的过渡转移到较低的应力，预计这一过程会因较高的氦量所增强。

• p. 530 •

辐照钢中拉伸数据的取得比断裂韧性数据更容易得多。大多数韧性数据集中在 400—500℃范围的辐照温度，并取自六角套管切下的试样。由于假定两种力学性能的显微组织根源是相同的，所以曾企图建立拉伸-韧性的相互关系而把对韧性的预计扩展到更高的注量和更高的辐照温度。一些这样的努力看来是合理而成功的(Huang 和 Wire，1983；Hamilton 等，1984)。

6.7.2 抗肿胀合金

早期观察到采用高含镍量可以降低空洞肿胀这使得许多初期的研究是针对高镍合金，特别是镍在30—45wt.%范围的合金。然而肿胀几乎完全的抑制常常是以延性的全部丧失为代价才得到的，这点很快就变得很明显了。例如在一系列以γ′或γ′/γ″沉淀强化的合金在HFIR低注量辐照（≈10dpa）后出现了严重的脆化（Yang和Hamilton，1982；Hamilton和Huang，1986）。在较高温度下辐照脆性增加，一般在≈600℃时达到了零延性。还表明了脆化主要是由于辐照诱发γ′相在晶界的形成，在HFIR中辐照后形成的较多的氦量只是起着第二位的作用。在氦生成率低得多的LMR中辐照的其它高镍合金中，同时出现了类似的显微组织变化和脆化，这结果支持了这一结论（Yang等，1985）。

所研究的最抗肿胀的高镍合金之一就是Inconel 706，但法国和美国LMR材料计划都发现它会逐渐变脆，很快达到了零延性（Huang和Fish，1985；Bajaj等，1981；Vaidyanathan等，1982；Cauvin等，1987）。看来脆化是高温试验时（>500℃）所特有的，而不是哪一个辐照温度范围所特有。

显微镜方法研究表明了肿胀并不与这一合金的脆性有关，却清楚地证明了辐照诱发沉淀是其原因。辐照不仅明显地增加了晶内的γ′和γ″沉淀，也引起了镍和其它溶质原子在晶界的严重偏聚。这又导致了晶界上的γ′和η相沉淀（Thomas，1980；Bell和Lauritzen，1982；Le Naour等，1987；Yang和Makenas，1985）。虽然晶粒内部硬化了，但晶界还是弱的，在500—600℃附近产生了零延性的低谷。这种脆化的典型后果如图6-165所示。

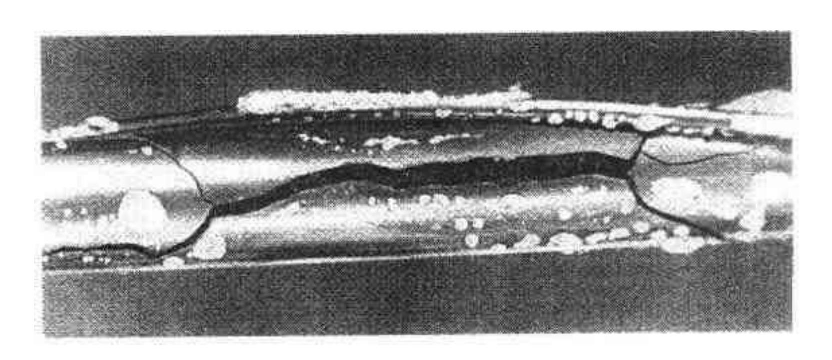


图6-165 退火Inconel 706制成的燃料棒在EBR-2中辐照后的破坏（Yang和Makenas，1985）。在447℃（$2.4\times10^{22}n\cdot cm^{-2}$）及526℃（$6.1\times10^{22}n\cdot cm^{-2}(E>0.1MeV)$）下运行，破坏出现在两个位置之间

· p. 531 ·

另一个直到很高dpa值时才有中等肿胀（<5%）的高镍合金是Nimonic PE16。如图6-17所示，这一合金也会产生辐照诱发偏聚，但在给定温度下并不那么容易出现偏聚诱发脆化。Yang（1982）表明未辐照的PE16中零延性谷出现在700℃附近，这对应于纯$Ni_3(Al,Ti)$单晶中所观察到类似的谷。在辐照过的PE16中，谷逐渐移向更低的温度。Yang把PE16延性的下降归因于辐照时在晶界上形成较厚γ′层的脆性解理破坏。

虽然由于缺乏辐照和制造经验，美国计划中没有用PE16，但英国对它比较熟悉，并在PFR中选用了它，该堆中≈70%的堆芯装载是由PE16燃料棒包壳组成的（Lippens等，1987；Walker和Lightowlers，1990）。在PFR中这一合金即使在最高dpa值下也保持了相

当高的强度，但其延性随着辐照温度的升高而略有下降。然而延性损失不足以严重影响它在 PFR 中的全面性能(Brown 等，1991)。

在 PE16 中也观察到了伴随着沟槽状断口出现的韧性损失。但是，这一情况下的损失不是由于空洞肿胀，而是来自偏聚和沉淀(Little，1987)。

已发现铁素体钢是非常抗空洞肿胀的，辐照超过 100dpa 时肿胀还远低于 1%(Gilbon 等，1989；Gelles，1990a，b；Seran 等，1992；Little，1993)。如同前面图 6-158 所示，在较高的注量下，HT9 仍保持了其韧性和撕裂模量，推测其原因是肿胀抗力。铁素体钢的主要材料问题是辐照引起了延脆性转变温度(DBTT)的升高，及同时发生的上平台能量的降低(Hu 和 Gelles，1983，1987；Gilbon 等，1989；Seran 等，1992)。如图 6-166 和 6-167 所示，这一移动与辐照温度有强烈的依赖关系。但是 HT9 至今一直在 FFTF 中很好地工作而无严重问题出现。这主要是由于 HT9 中 DBTT 的移动很快趋于饱和，如图 6-167 所示，从而把转变温度保持在远低于燃料运行温度，即 LMR 堆芯部件经历的最低堆内温度。

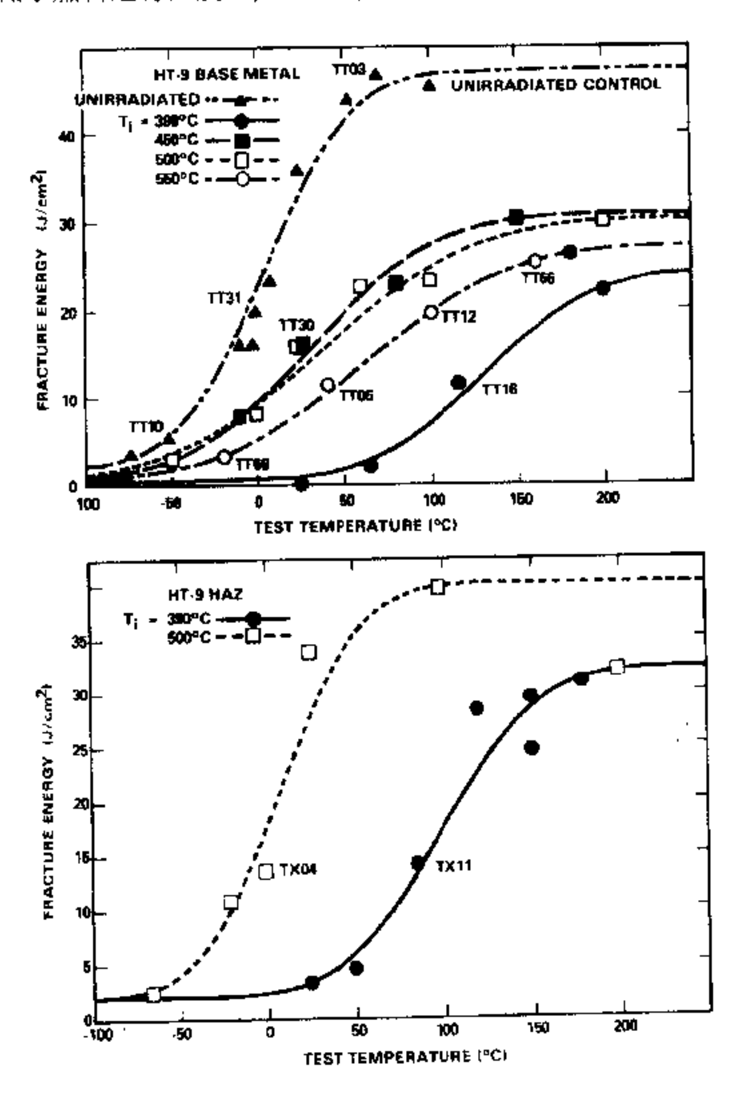


图 6-166　HT9 基金属和焊件在 EBR-2 中不同温度下辐照到 13dpa 后观察到的总断裂能量(Hu 和 Gelles，1983)

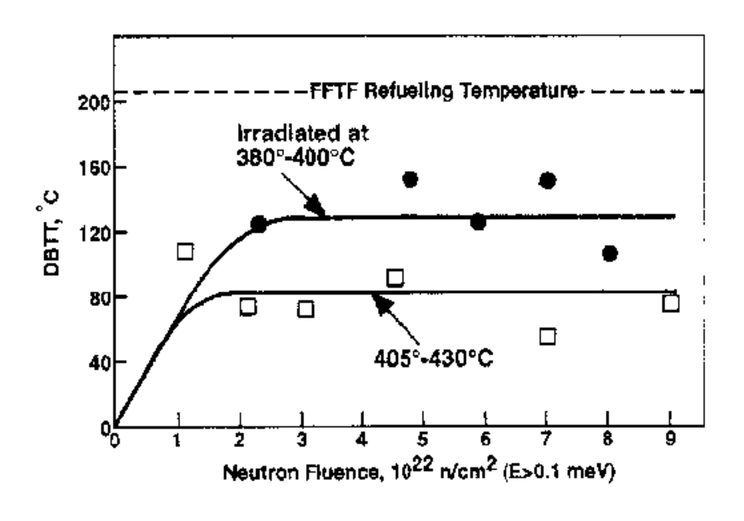


图 6-167 HT9 中子辐照后观察到的 DBTT 移动的饱和
(Hu 未发表数据，西屋 Hanford 公司)

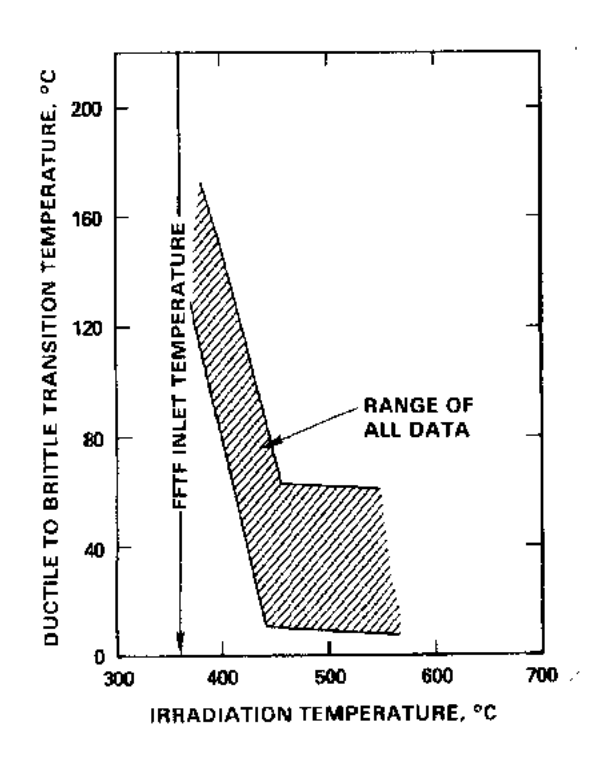


图 6-168 HT9 在 FFTF 中辐照后 DBTT 对辐照温度的依赖关系(Hu 未发表数据，西屋 Hanford 公司)

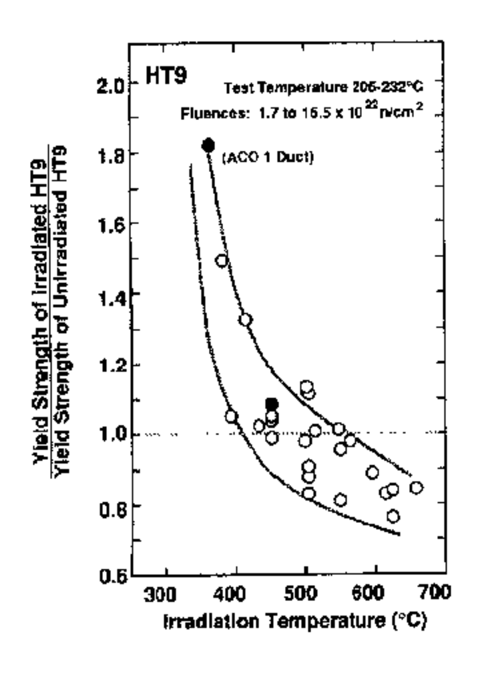


图 6-169 HT9 在 FFTF 中辐照后屈服强度对辐照温度的依赖关系
(Huang 等，1992b)

• p. 533 •

其它的铁素体钢中，如 12Cr-1MoVW(Klueh 和 Alexander，1992)及 9Cr-1Mo(Hu 和 Gelles，1987)也观察到了类似的辐照诱发 DBTT 移动。较低温度下辐照 DBTT 的移动十分明显，这反映了辐照硬化对温度的强烈依赖关系，如图 6-168 和 6-169 所示。Powell 等(1986)也表明了 HT9 的 ΔDBTT 的饱和，在较高的温度下辐照没有什么变化，如图6-170

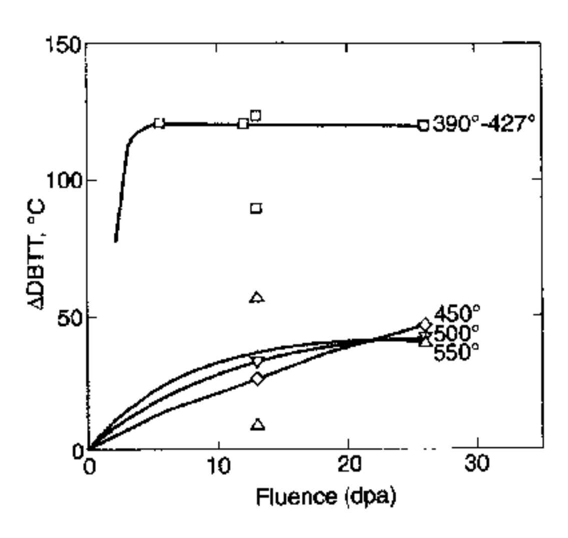


图 6-170　HT9 延脆性转变温度的移动与中子注量和辐照温度的函数关系(Powell 等,1986)

所示。Little 和 Stoter(1982)在含 10%--12%Cr 的铁素体-马氏体钢中也观察到了室温硬度对辐照温度的类似依赖关系。尽管沉淀可能是很重要的,但在脆性的根源方面还没有一致的观点,氦在这些钢脆化方面的相对作用还正在争论之中。

根据显微组织及显微化学变化的观点对各种铁素体-马氏体钢拉伸及冲击性能的辐照诱发演变进行了研究。结果表明与奥氏体钢行为有许多类似之处(Agueev 等,1989;Gilbon 等,1989;Maziasz 和 Klueh,1992;Dvoriashin 等,1992)。

6.8 总　　结

• p. 534 •

LMR 运行环境使其结构材料受到的相改变、尺寸变化及力学性能改变的程度是前所未有的。尽管许多运行现象常常分离开来研究,事后来看很明显,所有各种现象都参与了一个紧密联系的共演变过程,该过程由产生的极高过饱和度的空位和间隙原子所驱动。虽然每个这些不同的过程都能限制堆芯部件的性能和寿期,但最终只有空洞肿胀现象才是相的稳定性、辐照蠕变和力学性能变化的决定性因素。

因此为延长部件寿期和保证安全运行状态的主要对策就要求降低肿胀率或者使之延迟发生,直到决定寿期的因素是一些别的非结构上的考虑,如燃料的燃耗。不同国家的快堆计划都成功地达到了这一目的,或者用铁素体或高镍奥氏体合金,或者通过成分和热机械变化在常规不锈钢中延缓空洞肿胀的出现,那些起因于环境变量梯度的少数遗留问题,能够以创新的设计来降低肿胀和辐照蠕变的影响,或是借助如套管(连同燃料组件)旋转等运行程序来进行改善。

6.9 参考文献

Agueev, V. S., Bykov, V. N., Dvoryashin, A. M., Golovanov, V. N., Medvedeva, E. A., Romaneev, V. V., Shamardin, V. K., Vorobiev, A. N. (1989), in: *14th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials, Vol. 1, STP 1046*. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 98–113.

Anantatmula, R. P. (1984), *J. Nucl. Mater. 125*, 170–181.

Anderson, K. R., Garner, F. A., Stubbins, J. F. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125*. Philadelphia: ASTM, pp. 835–845.

Appleby, W. K., Hilbert, R. F., Bailey, R. W. (1972), *Proc. Conf. Irradiation Embrittlement and Creep in Fuel Cladding and Core Components*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 209–216.

Appleby, W. K., Bloom, E. E., Flinn, J. E., Garner, F. A. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 509–527.

Azam, N., DeLaplace, J., LeNaour, L. (1979), in: *Proc. Conf. Irradiation Behavior of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components, Ajaccio, Corsica:* Poirier, J., Dupouy, J. M. (Eds.). Paris: Commissariat à l'Energie Atomique, pp. 177–182.

Bagley, K. Q., Barnaby, J. W., Fraser, A. S. (1972), *Proc. Conf. Irradiation Embrittlement and Creep of Fuel Cladding and Core Components*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 143–153.

Bagley, K. Q., Little, E. A., Levy, V., Alamo, A., Ehrlich, K., Anderko, K., Calza Bini, A. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Vol. 2, Bristol*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 37–46.

Bajaj, R., Shogan, R. P., DeFlitch, C., Fish, R. L., Paxton, M. M., Bleiberg, M. L. (1981), *Effects of Radiation on Materials: 10th Inter. Symp., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 326–351.

Baker, R. B., Bard, F. E., Leggett, R. D., Pitner, A. L. (1993), *J. Nucl. Mater. 204*, 109–118.

Banerjee, B. R., Dulis, E. J., Hauser, J. J. (1968), *Trans. ASM 61*, 103.

Barmore, W., Ruotola, A., Raymond, E., Mukherjee, A. (1983), *J. Nucl. Mater. 117*, 258–263.

Baron, J. L., Cadalbert, R., Delaplace, J. (1974), *J. Nucl. Mater. 51*, 266–268.

Barton, P. J., Eyre, B. L., Stow, D. A. (1977), *J. Nucl. Mater. 67*, 181–197.

Bates, J. F. (1975), *Properties of Reactor Structural Alloys after Neutron or Charged Particle Irradiation, STP 570*. Philadelphia: ASTM, pp. 369–387.

Bates, J. F. (1981), *J. Nucl. Mater. 98*, 71–85.

Bates, J. F., Gelles, D. S. (1978), *J. Nucl. Mater. 71*, 365–367.

Bates, J. F., Gilbert, E. R. (1975), *J. Nucl. Mater. 59*, 96.

Bates, J. F., Gilbert, E. R. (1978), *J. Nucl. Mater. 71*, 286.

Bates, J. F., Johnston, W. G. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 625–644.

Bates, J. F., Powell, R. W. (1981), *J. Nucl. Mater. 102*, 200–213.

Bates, J. F., Paxton, M. M., Straalsund, J. L. (1973), *Nucl. Technol. 20*, 134.

Bates, J. F., Powell, R. W., Gilbert, E. R. (1981a), *Effects of Radiation on Materials: 10th Int. Symp., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 713–734.

Bates, J. F., Cummings, W. V., Gilbert, E. R. (1981b), *J. Nucl. Mater. 99*, 75–84.

Bates, J. F., Garner, F. A., Mann, F. M. (1981c), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 999–1004.

Bell, W. L., Lauritzen, T. (1982), *Effects of Radiation on Materials: Eleventh Int. Symp., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 139–151.

Bloom, E. E. (1972), *Proc. Conf. Irradiation Embrittlement and Creep in Fuel Cladding and Core Components*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 93–102.

Boltax, A. (1992), *Fusion Technology 21*, 1921–1926.

Boulanger, L., Le Naour, L., Levy, V. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys, Vol. 1, Brighton*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 1–4.

Boutard, J. L., Brun, G., Lehmann, J., Seran, J. L., Dupouy, J. M. (1977), in: *Proc. Conf. Irradiation Behavior of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components, Ajaccio, Corsica:* Poirier, J., Dupouy, J. M. (Eds.). Paris: Commissariat à l'Energie Atomique, pp. 137–144.

Boutard, J. L., Carteret, Y., Cauvin, R., Guerin, Y., Maillard, A. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 109–112.

Brager, H. R., Garner, F. A. (1978), *J. Nucl. Mater. 73*, 9–19.

Brager, H. R., Garner, F. A. (1979), *Effects of Radiation on Structural Materials: 9th Inter. Symp., STP 683*. Philadelphia: ASTM, pp. 207–232.

Brager, H. R., Garner, F. A. (1981), *Proc. Symp. Phase Stability During Irradiation, Pittsburgh*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 219–235.

Brager, H. R., Garner, F. A., Gilbert, E. R., Flinn, J. E., Wolfer, W. G. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 727–755.

Brager, H. R., Blackburn, L. D., Greenslade, D. L. (1984) *J. Nucl. Mater. 122–123*, 332–337.

Brailsford, A. D., Bullough, R. (1972), *J. Nucl. Mater. 44*, 121.

Brailsford, A. D., Bullough, R. (1973), *Philos. Mag. 27*, 49.

Bramman, J. I., Brown, C., Watkin, J. S., Cawthorne,

C., Fulton, E. J., Barton, P. J., Little, E. A. (1977), *Proc. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 479–507.

Bridges, A. E., Waltar, A. E., Leggett, R. D., Baker, R. B., Gneiting, B. C. (1991), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor and Related Fuel Cycles, Kyoto, Japan, Vol. III*. Atomic Energy Society of Japan, pp. P1.21-1–P1.21-10.

Brown, C., Fulton, E. J. (1979), *U.S./U.K. Seminar on Cladding and Duct Materials, CONF-7910113*. Richland, WA: U.S. DOE, pp. 11–29.

Brown, C., Linekar, G. A. B. (1974), *Dislocation Densities in ST and 20% Cold Worked Type M316 Pin Cladding Irradiated to 30 dpa in DFR, UKAEA Report TRG-M-6571*. London: U.K. Atomic Energy Authority.

Brown. C., Linekar, G. A. B. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Vol. 2, Bristol*. London: British Nuclear Engineering Society, pp. 219–222.

Brown, C., Fulton, E. J., Watkin, J. S., Mazey, D. J., Hudson, J. A. (1977), *Report on U.S./U.K. Cladding/Duct Materials Speaialists Group Meeting, Harwell, U.K.* Rep. TC-1028, Part II. Richland, WA: Hanford Engineering Development Laboratory.

Brown, C., Sharpe, R. M., Fulton, E. J., Cawthorne, C. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 63–67.

Brown, C., Levy, V., Seran, J.-L., Ehrlich, K., Roger, R. J. C., Bergman, H. (1991), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor and Related Fuel Cycles, Kyoto, Japan, Vol. I*, pp. 7.5.1–7.5.10.

Bullough, R., Haynes, M. R. (1977), *J. Nucl. Mater. 68*, 286.

Bullough, R., Perrin, R. C. (1972), *Proc. Int. Conf. on Radiation-Induced Voids in Metals, AEC Symp. Series 26*, Albany, pp. 769–797.

Bullough, R., Wood. M. H., Little, E. A. (1981), *Effects of Radiation on Materials: Tenth Conf., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 593–604.

Bullough, C. K., Jenkins, J. K., Williams, T. M. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Bristol*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 285–291.

Bump, T. R., Huebotter, P. R., Phipps, R. D., Strain, R. V. (1973), *Argonne National Laboratory Report ANL-7986*. Argonne, IL.

Busboom, H. J., McClellan, G. C., Bell, W. L., Appleby, W. K. (1975), "Swelling of Types 304 and 316 Stainless Steel Irradiated to 8×10^{22} n/cm^2", *General Electric Company Report GEAP-14062*. Sunnyvale, CA: General Electric Company.

Cauvin, R., Schauff, R., Robouille, O. (1987), *Proc. Conf. Materials for Nuclear Core Applications*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 187–190.

Cawthorne, C. (1979), *Proc. U.K./U.S. Fast Reactor Exchange Meeting on Cladding and Duct Materials*. Richland, WA: U.S. DOE.

Cawthorne, C., Fulton, J. E. (1967), *Nature 216*, 515–517.

Challenger, K. D., Lauritzen, T. (1975), *Properties of Reactor Structural Materials after Neutron or Particle Irradiation, STP 570*. Philadelphia: ASTM, pp 388–403.

Chin. B. A., Straalsund, J. L. (1978), *J. Nucl. Mater. 74*, 260–266.

Clark, R. W., Kumar, A. S., Garner, F. A. (1984), *J. Nucl. Mater. 155–157* 845–849.

Coghlan, W. A. (1986), *Int. Metals Rev. 31*, 245–257.

Coghlan, W. A., Garner, F. A. (1987), *Radiation-Induced Changes in Microstructure, Part 1: 13th Int. Symp., STP 955*. Philadelphia: ASTM, pp. 289–314.

De Raedt, Ch. (1982), *Proc. Conf. Fast, Thermal and Fusion Reactor Experiments, Salt Lake City*. La Grange Park, IL: ANS, p. 226.

Dubuisson, P., Maillard, A., Delalande, C., Gilbon, D., Seran, J. L. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125*. Philadelphia: ASTM, pp. 995–1014.

Duncan, D. R., Panayotou, N. F., Wood, W. L. (1981), *ANS Trans. 38*, 265.

Dupouy, J.-M., Erler, J., Huillery, R. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 83–93.

Dupouy, J. M., Lehmann, J., Boutard, J. L. (1978), *Proc. Conf. Reactor Materials Science, Vol. 5, Alushta USSR*. Moscow: U.S.S.R. Government, pp. 280–296.

Dupouy, J. M., Sagot, J. P., Boutard, J. L. (1983), in: *Proc. Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 157–160.

Dvoriashin, A. M., Dmitriev, V. D., Khabarov, V. S. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125*. Philadelphia. PA: ASTM, pp. 1180–1189.

Ehrlich, K. (1981), *J. Nucl. Mater. 100*, 149–166.

Ehrlich, K. (1985), *J. Nucl. Mater. 133–134*, 119–126.

Ehrlich, K., Calza Bini, A., Levy, V., Brown, C., Lippens, M. (1986), *Proc. Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tuscon*. LaGrange Park, IL: ANS, pp. 4.1–4.16.

Elen, J. D., Fenici. P. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 766–770.

Esmailzadeh, B., Kumar. A. S. (1985), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870*. Philadelphia: ASTM, pp. 468–480.

Esmailzadeh, B., Kumar, A. S., Garner, F. A. (1985). *J. Nucl. Mater. 133–134*, 590–594.

Ethridge, J. L., Waltar, A. E. (1989), *Trans. ANS 60*, 286–287.

Fish, R. L., Straalsund, J. L., Hunter, C. W., Holmes, J. J. (1973), *Proc. Symp. Effects of Radiation on Substructure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, STP 529*. Philadelphia: ASTM, pp.

149–164.

Fissolo, A., Cauvin, R., Hugot, J. P., Levy, V. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. II, STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 700–713.

Flinn, J. E., Kenfield, T. A. (1976), *Proc. Workshop on Correlation of Neutron and Charged Particle Damage, CONF-760673*. Oak Ridge, TN: U.S. Dept. of Energy, pp. 253–290.

Flinn, J. E., Krajcinovic, D., Phipps, R. D., Franklin, D. G., Miller, S. C. (1973), *Evaluation of Ex-Reactor Loading Event of High-Fluence EBR-II Control-Rod Thimble 5E3, ANL/EBR-068*. Argonne, IL: Argonne National Laboratory.

Foster, J. P., Boltax, A. (1980), *Nucl. Technol. 47*, 181.

Foster, J. P., Wolfer, W. G., Biancheria, A., Boltax, A. (1972), *Proc. Conf. Irradiation Embrittlement and Creep in Fuel Cladding and Core Components*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 273–281.

Foster, J. P., Houghtaling, T. K., Boltax, A. (1993), *J. Nucl. Mater. 202*, 275–285.

Fujiwara, M., Uchida, H., Ohta, S., Yuhara, S., Tani, S., Sato, Y. (1987), *Radiation Induced Changes in Microstructure: 13th Int. Symp., STP 955*. Philadelphia: ASTM, pp. 127–145.

Garafalo, F., Wriedt, H. A. (1962), *Acta Metall. 10*, 1007.

Garner, F. A. (1981 a), *Proc. Symp. Phase Stability During Irradiation, Pittsburgh*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 165–189.

Garner, F. A. (1981 b), *Damage Analysis and Fundamental Studies Quarterly Progress Report DOE/ER-0046/5*. Richland, WA: U.S DOE, pp. 198–218.

Garner, F. A. (1983), *J. Nucl. Mater. 117*, 177–197.

Garner, F. A. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 459–471.

Garner, F. A. (1985), *Proc. Symp. Optimizing Materials for Nuclear Applications*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 111–139.

Garner, F. A. (1993), *J. Nucl. Mater. 205*, 98–117.

Garner, F. A., Brager, H. R. (1985a), *J. Nucl. Mater. 133–134*, 511–514.

Garner, F. A., Brager, H. R. (1985b), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870*. Philadelphia: ASTM, pp. 187–201.

Garner, F. A., Brager, H. R. (1985c), *Proc. Symp. Optimizing Materials for Nuclear Applications, Los Angeles*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 87–109.

Garner, F. A., Brager, H. R. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 833–837.

Garner, F. A., Edwards, D. J. (1993), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/14*. Richland, WA: U.S. DOE, pp. 125–126.

Garner, F. A., Gelles, D. S. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 286–309.

Garner, F. A., Gelles, D. S. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. II, STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 673–683.

Garner, F. A., Greenwood, L. R. (1992), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/12*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 54–58.

Garner, F. A., Greenwood, L. R. (1993), *Mater. Trans., JIM 34*, 985–998.

Garner, F. A., Grossbeck, M. L. (1994), *Fusion Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/16*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, in press.

Garner, F. A., Guthrie, G. L. (1975), *Proc. Conf. on Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, CONF-750989, Vol. 1*. Gatlinburg, TN: U.S. DOE, pp. 491–518.

Garner, F. A., Kumar, A. S. (1987), *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th Int. Symp., Part 1, STP 955*. Philadelphia: ASTM, pp. 289–314.

Garner, F. A., Laidler, J. J. (1976), *Proc. Workshop on Correlation of Neutron and Charged Particle Damage, CONF-760673*. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, pp. 177–240.

Garner, F. A., McCarthy, J. M. (1990), *Proc. Symp. on Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, STP 1047*. Philadelphia: ASTM, pp. 19–29.

Garner, F. A., Mitchell, M. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 187*, 223–229.

Garner, F. A., Oliver, B. M. (1993), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/14*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 47–50.

Garner, F. A., Porter, D. L. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Conf., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 295–309.

Garner, F. A., Porter, D. L. (1984), *Proc. Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 41–44.

Garner, F. A., Porter, D. L. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 1006–1013.

Garner, F. A., Puigh, R. J. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 577–580.

Garner, F. A., Thomas, L. E. (1973), *Effects of Radiation on Substructure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, STP 529*. Philadelphia: ASTM, pp. 303–325.

Garner, F. A., Toloczko, M. B. (1992), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/12*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 145–147.

Garner, F. A., Toloczko, M. B. (1993), *J. Nucl. Mater. 206*, 230–248.

Garner, F. A., Wolfer, W. G. (1981), *J. Nucl. Mater. 102*, 143–144.

Garner, F. A., Wolfer, W. G. (1982a), *Effects of Radiation on Materials: 11th Conf., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 1073–1087.

Garner, F. A., Wolfer, W. G. (1982b), *University of Wisconsin Fusion Materials Report UWFDM-484*.

Garner, F. A., Wolfer, W. G. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 201–206.

Garner, F. A., Powell, R. W., Diamond, S., Lauritzen, T., Rowcliffe, A. F., Sprague, J. A., Keefer, D. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 543–569.

Garner, F. A., Cummings, W. V., Bates, J. F., Gilbert. E. R. (1978), *Densification-Induced Strains in 20% Cold Worked 316 Stainless Steel During Neutron Irradiation, Hanford Engineering Development Laboratory Report HEDL-TME-78-9*. U.S. DOE.

Garner, F. A., Wolfer, W. G., Brager, H. R. (1979), *Effects of Radiation on Structural Materials, STP 683*. Philadelphia: ASTM, pp. 160–183.

Garner, F. A., Gilbert, E. R., Porter, D. L. (1981a), *Effects of Radiation on Materials: 10th Conf., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 680–697.

Garner, F. A., Gilbert, E. R., Gelles, D. S., Foster, J. P. (1981b), *Effects of Radiation on Materials: 10th Conf., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 698–712.

Garner, F. A., Hamilton, M. L., Panayotou, N. F., Johnson, G. D. (1981c), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 803–808.

Garner, F. A., Hunter, C. W., Johnson, G. D., Lippincott, E. P., Schiffgens, J. O. (1982), *Nucl. Technol. 58*, 203–217.

Garner, F. A., Brager, H. R., Gelles, D. S., McCarthy, J. M. (1987a), *J. Nucl. Mater. 148*, 294–301.

Garner, F. A., Porter, D. L., Makenas, B. J. (1987b), *J. Nucl. Mater. 148*, 279–287.

Garner, F. A., Heinisch, H. L., Simons, R. L., Mann, F. M. (1990), *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 229–255.

Garner, F. A., Gelles, D. S., Takahashi, H., Ohnuki, S., Kinoshita, H., Loomis, B. A. (1992a), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 948–951.

Garner, F. A., Hamilton, M. L., Shikama, T., Edwards, D. J., Newkirk, J. W. (1992b), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 386–390.

Garner, F. A., Bates, J. F., Mitchell, M. A. (1992c), *J. Nucl. Mater. 189*, 201–209.

Garner, F. A., Toloczko, M. B., Puigh, R. J. (1992d), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report, DOE/ER-0313/12*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 148–162.

Garner, F. A., Chastain, S. A., Makenas, B. J. (1993a), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/15*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, in press.

Garner, F. A., Lauritzen, T., Mitchell, M. A. (1993b), *Effects of Radiation on Materials, 16th Int. Symp., STP 1175*. Philadelphia: ASTM, pp. 803–815.

Garner, F. A., Hamilton, M. L., Eiholzer, C. R., Toloczko, M. B., Kumar, A. S. (1993c), *Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp., STP 1175*. Philadelphia: ASTM, pp. 696–713.

Garner, F. A., Hamilton, M. L., Greenwood, L. R., Stubbins, J. F., Oliver, B. M. (1993d), *Effects of Radiation on Materials, 16th Int. Symp., STP 1175*. Philadelphia: ASTM, pp. 921–939.

Garner, F. A., Miyahara, K., Newkirk, J. W., Kinoshita, H. (1993e), *J. Nucl. Mater. 199*, 132–142.

Garner, F. A., Sekimura, N., Grossbeck, M. L., Ermi, A. M., Newkirk, J. W., Watanabe, H., Kiritani, M. (1993f), *J. Nucl. Mater. 205*, 206–218.

Garner, F. A., Toloczko, M. B., Woo, C. H. (1994), *Fusion Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/16*. Oak Ridge, TN: U.S. DOE, in press.

Gelles, D. S. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 207–210.

Gelles, D. S. (1990a), *Metall. Trans. 21A*, 1065–1071.

Gelles, D. S. (1990b), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. 1, STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 73–97.

Gelles, D. S. (1993), *J. Nucl. Mater. 205*, 146–161.

Gelles, D. S., Thomas, L. E. (1983), *Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 559–568.

Gelles, D. S., Garner, F. A., Brager, H. R. (1981), *Effects of Radiation on Materials. 10th Int. Symp., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 735–753.

Gilbert, E. R. (1971), *Reactor Technology 14*, 258–285.

Gilbert, E. R., Blackburn, L. D. (1970), *Proc. 2nd Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, Pacific Grove, CA*. Metals Park, OH: ASM, pp. 773–777.

Gilbert, E. R., Chin, B. A. (1978), *Trans. ANS 28*, 141–142.

Gilbert, E. R., Chin, B. A. (1981), *Effects of Radiation on Materials: 10th Int. Symp., STP 725*. Philadelphia: ASTM, pp. 665–679.

Gilbert, E. R., Kaulitz, D. C., Holmes, J. J., Claudson, T. T. (1972), *Proc. Conf. Irradiation Embrittlement and Creep in Fuel Cladding and Core Components*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 239–251.

Gilbert, E. R., Chin, B. A., Duncan, D. R. (1987), *Metal. Trans. 18A*, 79–84.

Gilbon, D., Seran, J. L., Cauvin, R., Fissolo, A., Alamo, A., Le Naour, F., Levy, V. (1989), in: *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 5–34.

Gittus, J. H. (1972), *Phil. Mag. 25*, 345.

Glowinski, L. D., Lanore, J. M., Fiche, C., Adda, Y. (1976), *J. Nucl. Mater. 61*, 41–52.

Grabova, R. B., Goncharenko, Yu. D., Gorbatov, V. K., Kosenkov, V. M., Losev, N. P., Rogozyanov, A. Ya., Samsonov, B. V. (1986), *Fiz. Metal. Metalloved. 61*, 1164–1169.

Greenwood, L. R. (1983), *J. Nucl. Mater. 115*, 137–142.

Greenwood, L. R., Garner, F. A., Heinisch, H. L. (1993), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 1096–1100.

Grossbeck, M. L., Horak, J. A. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 1001–1005.

Grossbeck, M. L., Mansur, L. K., Tanaka, M. P. (1989), *Effects of Radiation on Materials, 14th Int. Symp., STP 1046, Vol II*. Philadelphia: ASTM, pp. 537–550.

Hales, J. W. (1978), *Trans. ANS 28*, 153–155.

Hall, M. M. (1978), *Trans. ANS 28*, 146–147.

Hamilton, M. L., Huang, F. H. (1986), *Proc. Symp. Use of Small-Scale Specimens for Testing Irradiated Material, STP 888*. Philadelphia: ASTM, pp. 5–

16.
Hamilton, M. L., Johnson, G. D., Hunter, C. W., Duncan, D. R. (1981), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys, Vol. 1.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 211–214.
Hamilton, M. L., Garner, F. A., Wolfer, W. G. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123,* 106–110.
Hamilton, M. L., Huang, F. H., Yang, W. J. S., Garner, F. A. (1987), *Influence of Radiation on Material Properties: 13th Int. Symp., Part II, STP 956.* Philadelphia: ASTM, pp. 245–270.
Hamilton, M. L., Johnson, G. D., Puigh, R. J., Garner, F. A., Maziasz, P. J., Yang, W. J. S., Abraham, N. (1989), *Proc. Symp. Residual and Unspecified Elements in Steel, STP 1042.* Philadelphia: ASTM, pp. 124–149.
Harbottle, J. E. (1977), *J. Nucl. Mater. 66,* 258–265.
Harbottle, J. E., Silvent, A. (1979), *Proc. Conf. Irradiation Behavior of Metallic Materials for Fast Reactor Core Components, Ajaccio, Corsica.* Paris: Commissariat à l'Energie Atomique, pp. 391–397.
Harkness, S. D., Li, C.-Y. (1971), *Metall. Trans. 2,* 1457.
Harkness, S. D., Kestel, B. J., Franklin, D. G. (1970), *Reactor Development Program Progress Report ANL-775.* Argonne, IL: Argonne National Laboratory, pp. 5–6.
Harries, D. R. (1977), *J. Nucl. Mater. 65,* 157–193.
Harries, D. R. (1979), *J. Nucl. Mater. 82,* 2–21.
Harries, D. R. (1981), *Proc. Conf. Mechanical Behavior and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperatures, Varese, Italy.* London: The Metals Society, pp. 1–14.
Hassan, M. H., Blanchard, J. P., Kulcinski, G. L. (1992), *Stress-Enhanced Swelling: Mechanisms and Implications for Fusion Reactors, University of Wisconsin Fusion Technology Report UWFDM-901.* Madison, WI: University of Wisconsin.
Hausen, H., Schüle, W., Cundy, M. R. (1988), *Fusion Technology 88,* 905–909.
Hecht, S. L., Trenchard, R. G. (1990), *Proc. Int. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 275–282.
Herschbach, K., Bergmann, H.-J. (1990), *J. Nucl. Mater. 175,* 143–146.
Herschbach, K., Schneider, W., Bergmann, H.-J. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. II, STP 1046.* Philadelphia: ASTM, pp. 570–587.
Herschbach, K., Schneider, W., Ehrlich, K. (1993), *J. Nucl. Mater. 203,* 233–248.
Higginson, P. R., Lilley, R. J. (1990), *Proc. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 307–314.
Hofman, G. L., Truffert, J., DuPouy, J.-M. (1977), *J. Nucl. Mater. 65,* 200–203.
Holmes, J. J., Straalsund, J. L. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale.* New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 53–63.
Hosoi, Y., Wade, N. (1984), *Proc. Japan-France Seminar on Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Stainless Steels at High Temperature, Tokyo.* University of Tokyo, pp. 55–62.
Hoyt, J. J., Garner, F. A. (1991a), *J. Nucl. Mater. 179–181,* 1096–1099.
Hoyt, J. J., Garner, F. A. (1991b), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/9.* Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 81–86.
Hu, W. L., Gelles, D. S. (1983), *Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird.* Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 631–645.
Hu, W. L., Gelles, D. S. (1987), *Influence of Radiation on Mechanical Properties: 13th Int. Symp., Part II, STP 956.* Philadelphia: ASTM, pp. 83 97.
Huang, F. H. (1992a), *Engineering Fracture Mechanics 43,* 733–748.
Huang, F. H. (1992b), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125.* Philadelphia: ASTM, pp. 1267–1286.
Huang, F. H., Fish, R. L. (1985), *Effects of Radiation on Materials: Twelfth Int. Symp., STP 870.* Philadelphia: ASTM, pp. 720–731.
Huang, F. H., Wire, G. L. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 135–138.
Hunter, C. W., Johnson, G. D. (1979), *Proc. Int. Conf. Fast Breeder Reactor Fuel Performance, Monterey.* ANS/AIME, pp. 478–488.
Itaki, T., Yuhara, S., Shibahara, I., Kubota, H., Itoh, M., Nomura, S. (1987), *Proc. of Int. Symp. Materials for Nuclear Core Applications, Bristol.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 203–210.
Itoh, M., Onose, S., Yuhara, S. (1987), *Proc. 13th Int. Symp. Radiation-Induced Changes in Microstructure, Part 1, STP 955.* Philadelphia: ASTM, pp. 114–126.
Johnston, W. G., Rosolowski, J. H., Turkalo, A. M., Lauritzen, T. (1974), *J. Nucl. Mater. 54,* 24–40.
Johnston, W. G., Lauritzen, T., Rosolowski, J. H., Turkalo, A. M. (1976), *Proc. Conf. Radiation Damage in Metals, Cleveland.* Metals Park, OH: American Society of Metals, pp. 227–266.
Karnesky, R. A. (1980), *The Precipitation Kinetics of the Sigma Phase in 20% Cold Worked Type 316 Stainless Steel.* Hanford Engineering Development Laboratory Report HEDL-6788. U.S. DOE.
Kegg, G. R., Silcock, J. M., West, D. R. F. (1974), *Metal Science 8,* 337.
Khera, S. K., Schwaiger, C., Ullmaier, H. (1980), *J. Nucl. Mater. 92,* 299–305.
Klueh, R. L., Alexander, D. J. (1992), *Effects of Radiation on Materials. 15th Int. Symp., STP 1125.* Philadelphia: ASTM, pp. 1256–1266.
Krasnoselov, V. A., Prokhorov, V. I., Kolesnikov, A. N., Ostrovskii, Z. A. (1983), *Atomnaya Energiya 54(2),* 111–114.
Krasnoselov, V. A., Kolesnikov, A. N., Prokhorov, V.

I (1987), *Atomaya Energiya 63*, 240–242.
Kruglov, A. S., Bul'Kanov, M. E., Bykov, V. N., Pevchikh, Yu. M. (1980), *Atomnaya Energiya 48*, 258–259
Kumar, A. S., Garner, F. A. (1983), *J. Nucl. Mater. 117*, 234–238.
Kumar, A. S., Garner, F. A. (1985), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870*. Philadelphia: ASTM, pp. 493–506.
Lai, J. K. (1983), *Materials Science and Engineering 61*, 101–109.
Lai, J. K., Chastell, D. J., Flewitt, P. E. J. (1981), *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 781–785.
Laidler, J. J., Mastel, B. (1972), *Proc. 13th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*. Baton Rouge, LA: Claitors, pp. 680–681.
Laidler, J. J., Garner, F. A., Thomas, L. E. (1976), *Proc. Conf. Radiation Damage in Metals*. Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 194–226.
Latanison, R. M., Ruff, A. W., Jr. (1971), *Metall. Trans. 2*, 505–509.
Lauritzen, T., Vaidyanathan, S., Bell., W. L., Yang, W. J. S. (1987), *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th Int. Symp., Part I, STP 955*. Philadelphia: ASTM, pp. 101–113.
Le Naour, L., Vouillon, N., Levy, V. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Int. Symp., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 310–324.
Le Naour, L., Hugon, M. P., Grosjean, P., Maillard, A., Seran, J.-L. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Vol. 2, Bristol*. London: British Nuclear Engineering Society, pp. 211–217.
Leclere, J., Marbach, G. (1979), *Proc. DOE/CEA/BMFT Exchange Meeting, June 5–14, 1979, Saclay, France. Hanford Engineering Development Laboratory Report TC-1577, Vol. 1*. Richland, WA: U.S. DOE.
Lee, E. H., Mansur, L. K. (1986), *J. Nucl. Mater. 141 143*, 695 702.
Lee, E. H., Maziasz, P. J., Rowcliffe, A. F. (1981), *Proc. Symp. on Phase Stability During Irradiation, Pittsburgh*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 191–218.
Lee, E. H., Mansur, L. K., Rowcliffe, A. F. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 299–304.
Leggett, R. D., Walters, L. C. (1993), *J. Nucl. Mater. 204*, 23–32.
Levy, V., Azam, N., Le Naour, L., Didout, G., De-Laplace, J. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, pp. 709–725.
Lewthwaite, G. W., Mosedale, D. (1980), *J. Nucl. Mater. 90*, 205–215.
Lippens, M., Ehrlich, K., Levy, V., Brown, C., Calza Bini, A. (1987), *Proc. Conf. on Materials for Reactor Core Applications, Bristol*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 177–182.
Little, E. A. (1983), *Proc. Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 139–142.
Little, E. A. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Vol. 2, Bristol*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 47–55.
Little, E. A. (1993), *J. Nucl. Mater. 206*, 324–334.
Little, E. A., Stoter, L. P. (1982), *Effects of Radiation on Materials: Eleventh Conf., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 207–233.
Little, E. A., Bullough, R., Wood, M. H. (1980), *Proc. Roy. Soc. (London) A372*, 565.
Logunstsev, Ye. N., Safonov, V. A., Tyumentsev, S. N., Kozlov, A. V., Nalesnik, V. M. (1984), *Fiz. Metal. Metalloved. 57*, 802–807.
Loomis, B. A., Smith, D. L., Garner, F. A. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 771–777.
Lovell, A. J., Chin, B. A., Gilbert, E. R. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 870.
Lucas, G. E. (1993), "The Evolution of Mechanical Property Change in Irradiated Austenitic Stainless Steels", *J. Nucl. Mater. 206*, 287–305.
Maillard, A., Touron, H., Seran, J. L., Chalony, A. (1993), *Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp., STP 1175*. Philadelphia: ASTM, in press.
Makenas, B. J., Jost, J. W., Hales, J. W. (1980), *Trans. ANS 34*, 256–257.
Makenas, B. J., Chastain, S. A., Gneiting, B. C. (1990a), *Proc. LMR: A Decade of LMR Progress and Promise*. La Grange Park, IL: ANS, pp. 176–183.
Makenas, B. J., Chastain, S. A., Gneiting, B. C. (1990b), *Dimensional Changes in FFTF Austenitic Cladding and Ducts, Westinghouse Hanford Company Report WHC-SA-0933VA*. Richland, WA: Westinghouse.
Mann, F. M. (1982), *Transmutation of Alloys in MFE Facilities as Calculated by REAC, HEDL-TME-81–37*. Richland, WA: Hanford Engineering Development Laboratory.
Mansur, L. K. (1978), *Nuclear Technology 40*, 5.
Mansur, L. K., Grossbeck, M. L. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 130–147.
Mansur, L. K., Yoo, M. H. (1979), *J. Nucl. Mater. 85–86*, 523–532.
Mansur, L. K., Lee, E. H., Maziasz, P. J., Rowcliffe, A. F. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 633–646.
Marlowe, M., Appleby, W. K. (1973), *Trans. ANS 16*, 95–96.
Marucco, A., Nath, B. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 59–62.
Marwick, A. D., Piller, R. C., Sivell, P. M. (1979), *J. Nucl. Mater. 83*, 35–41.
Matsui, H., Gelles. D. S., Kohno, Y. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125*. Philadelphia: ASTM, pp. 928–941.
Matthews, J. R., Finnis, M. W. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 257–285.

Maziasz, P. J. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 472–486.

Maziasz, P. J., Braski, D. N. (1984), *J. Nucl. Mater.* 122–123, 311–316.

Maziasz, P. J., Klueh, R. L. (1992), in: *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125.* Philadelphia, PA: ASTM, pp. 1135–1156.

McCarthy, J. M., Garner, F. A. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 877–882.

McElroy, W. N., Farrar IV, H. (1972), *Proc. Conf. on Radiation-Induced Voids in Metals, Albany, CONF-710601.* U.S. Atomic Energy Commission, pp. 187–229.

McSherry, A. J., Patel, M. R., Marshall, J., Gilbert, E. R. (1978), *Trans. ANS 28*, 146.

Menzinger, F., Sacchetti, F. (1975), *J. Nucl. Mater. 57*, 193–197.

Mills, W. J. (1982), *Irradiation Effects on the Fracture Toughness of Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys, Hanford Engineering Development Laboratory Report HEDL-TME-82-17.* Richland, WA: Hanford Engineering Development Laboratory. U.S. DOE.

Mills, W. J. (1987), *Nucl. Technol. 82*, 290–303.

Mosedale, D., Harries, D. R., Hudson, J. A., Lewthwaite, G. W., McElroy, R. J. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Materials, Scottsdale.* New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 209–218.

Muroga, T., Garner, F. A., Ohnuki, S. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 546–549.

Muroga, T., Garner, F. A., McCarthy, J. M., Yoshida, N. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125.* Philadelphia: ASTM, pp. 1015–1033.

Nakajima, H., Yoshida, S., Kohno, Y., Matsui, H. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 952–955.

Nelson, R. S., Etherington, E. W., Smith, M. I. (1972), *UKAEA Report TRG-2152(D).* London: U.K. Atomic Energy Authority.

Neustrov, V. S., Shamardin, V. K. (1991), *Atomnaya Energiya 71*, 345–348.

Neustrov, V. S., Shamardin, V. K. (1993), *Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp., STP 1175.* Philadelphia: ASTM, pp. 816–823.

Neustrov, V. S., Golovanov, V. N., Shamardin, V. K. (1990), *Atomnaya Energiya 69*, 223–226.

Nikolaev, V. A., Kursevich, I. P., Zhukov, O. N., Lapin, A. N. (1985), *Atomnaya Energiya 59 (3)*, 200–204.

Nolfi, F. W., Jr. (1983), *Phase Transformations During Irradiation.* London: Applied Science.

Norgett, J. J., Robinson, J. T., Torrens, I. M. (1975), *Nucl. Eng. Design 33*, 50.

Norton, S. H., Soderberg, C. R. (1942), *Trans. ASME 64*, 769.

Odette, G. R. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 921–927.

Okamoto, P. R., Rehn, L. E. (1979), *J. Nucl. Mater. 83*, 2–23.

Parshin, A. M. (1980), *Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki. Ser. Fizika Radiats. Provrezhdenii i Radiats. Materialovedenie, No. 3*, pp. 20–29.

Plumton, D. L., Wolfer, W. G. (1984), *J. Nucl. Mater. 120*, 245–253.

Porollo, S. I., Vorobyev, A. N., Dmitriev, V. D., Bibilashvili, Yu. K., Golovnin, I. S., Kalashnik, G. V., Romaneyev, V. V. (1990), *Proc. Conf. Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 237–241.

Porter, D. L. (1979), *J. Nucl. Mater. 79*, 406–411.

Porter, D. L. (1984), Effects of Environmental Variables on Void Swelling in Austenitic Stainless Steel, ANL-84-42. Idaho Falls, ID: Argonne National Laboratory.

Porter, D. L., Garner, F. A. (1985), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870.* Philadelphia: ASTM, pp. 212–220.

Porter, D. L., Garner, F. A. (1987), in: *Influence of Radiation on Material Properties: 13th Int. Symp., Part II, STP 956.* Philadelphia, PA: ASTM, pp. 11–21.

Porter, D. L., Garner, F. A. (1988), *J. Nucl. Mater. 159*, 114–121.

Porter, D. L., Hudman, G. L. (1980), *Trans. ANS 34*, 230–231.

Porter, D. L., Wood, E. L. (1979), *J. Nucl. Mater. 83*, 90–97.

Porter, D. L., Takata, M. L., Wood, E. L. (1983), *J. Nucl. Mater. 116*, 272–276.

Porter, D. L., Wood, E. L., Garner F. A. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. II, STP 1046.* Philadelphia: ASTM, pp. 551–559.

Porter, D. L., Hudman, G. D., Garner, F. A. (1991), *J. Nucl. Mater. 179–181*, 581–584.

Powell, R. W., Peterson, D. T., Zimmerschied, M. K., Bates, J. F. (1981), *J. Nucl. Mater. 103–104*, 969–974.

Powell, R. W., Johnson, G. D., Hamilton, M. L., Garner, F. A. (1986), *Int. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tuscon.* La Grange Park, IL: ANS, pp. 4-17–4-29.

Puigh, R. J., Garner, F. A. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., Vol. II, STP 1046.* Philadelphia: ASTM, pp. 527–536.

Puigh, R. J, Gelles, D. S. (1989), *Fusion Reactor Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/6.* Oak Ridge, TN: U.S. DOE, pp. 201–224.

Puigh, R. J., Schenter, R. E. (1985), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870.* Philadelphia: ASTM, pp. 795–802.

Puigh, R. J., Gilbert, E. R., Chin, B. A. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Int. Symp., STP 782.* Philadelphia: ASTM, pp. 108–121.

Puigh, R. J., Lovell, A. J., Garner, F. A. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123*, 242–245.

Rauh, H., Bullough, R. (1985), *Philos. Mag. 52*, 333–356.

Rauh, H., Bullough, R., Matthews, J. R. (1992), *Philos. Mag. 65*, 53–70.

Rehn, L. E. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 144–150.

Reshetnikov, F. G. (1991), *Proc. Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuel Cycles, Kyoto, Japan, Vol. I.* Atomic Energy Society of Japan, pp. 7.6-1–7.6-7.

Rothman, S. J., Nowicki, L. J., Murch, G. E. (1980), *J. Phys. F. Met. Phys. 10*, 383–398.

Russell, K. C. (1984), *Prog. Mater. Sci. 28*. 229–434.

Sacchetti, F. (1977), *J. Nucl. Mater. 64*, 115–120.

Sahu, H. K., Jung, P. (1985), *J. Nucl. Mater. 136*, 154–158.

Sasmal, B. (1981), *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 775–779.

Schüle, W., Hausen, H. (1994), Proc. of ICFRM-6, Stresa, Italy. *J. Nucl. Mater.*, in press.

Seran, J. L., Dupouy, J. M. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Int. Symp., STP 782*. Philadelphia: ASTM, pp. 5–16.

Seran, J. L., Dupouy, J. M. (1983), *Proc. Conf. Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys, Vol. 1., Brighton*. London: British Nuclear Energy Society, pp. 22–28.

Seran, J. L., Touron, H., Maillard, A., Dubuisson, P., Hugot, J. P., Le Boulbin, E., Planchard, P., Pelletier, M. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 739–752.

Seran, J. L., Levy, V., Dubuisson, P., Gilbon, D., Maillard, A., Fissolo, A., Touron, H., Cauvin, R., Chalony, A., Le Boulbin, E. (1992), *Effects of Radiation on Materials: 15th Int. Symp., STP 1125*. Philadelphia: ASTM, pp. 1209–1233.

Shamardin, V. K., Golovanov, V. N., Povstyanko, A. V., Neutroev, V. S., Bibilashvili, Y. K., Golovin, I. S., Kalashnik, G. V., Romaneev, V. V. (1990), *Effects of Radiation on Materials: 14th Int. Symp., STP 1046*. Philadelphia: ASTM, pp. 753–765.

Shcherbak, V., Dmitriyev, V. D. (1987), *Fiz. Metal. Metalloved 64*, 592–595.

Shibahara, I., Ukai, S., Onose, S., Shikakura, S. (1993), *J. Nucl. Mater. 204*, 131–140.

Shields, Jr., J. A. (1981), *Nucl. Technol. 52*, 214–227.

Simonen, E. P. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 1053–1063.

Simons, R. L., Brager, H. R., Matsumoto, W. Y. (1986), *J. Nucl. Mater. 141–143*, 1057–1060.

Skinner, B. C., Woo, C. H. (1984), *Phys. Rev. B30*, 3084.

Sniegowski, J. J., Wolfer, W. G. (1984), *Proc. Topical Conf. Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 579–586.

Soderberg, C. R. (1941), *Trans. ASME 63*, 737.

Spitznagel, J., Stickler, R. (1971), *Correlation Between Precipitation Reactions and Bulk Density Changes in Type 18-8 Austenitic Stainless Steel, Westinghouse R&D Report 71-1D4-CLADS-P1*. Pittsburgh, PA: Westinghouse.

Stanley, J. T. (1979), *J. Nucl. Mater. 85–86*, 787–791.

Stanley, J. T., Garr, K. R. (1975), *Metall. Trans. 6A*, 531–535.

Stanley, J. T., Hendrickson, L. E. (1979), *J. Nucl. Mater. 80*, 69–78.

Stoller, R. E. (1990), *Metall. Trans. 21A*. 1829–1837; also: (1987) *Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6430*. U.S. DOE.

Straalsund, J. L. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, pp. 191–207.

Straalsund, J. L., Day, C. K. (1973), *Nucl. Technol. 20*, 27.

Straalsund, J. L., Paxton, M. M. (1972), *Nucl. Technol. 13*, 99.

Straalsund, J. L., Guthrie, G. L., Larson, T. J. (1972), *Length Changes in FTR Prototypic Cladding Irradiated in EBR-II, Hanford Engineering Development Laboratory Report HEDL-TME-72-95*. Richland, WA: Hanford Engineering Development Laboratory.

Straalsund, J. S., Powell, R. W., Chin, B. A. (1982), *J. Nucl. Mater. 108–109*, 299–305.

Stubbins, J. F., Garner, F. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 1295–1299.

Sutherland, W. H. (1984), *Proc. Specialists Meeting on Predictions and Experience of Core Distortion Behavior, Report IWGFR-54, Winslow*. England: Inter. Atomic Energy Agency, p. 1/7-2.

Tateishi, Y. (1989), *J. Nucl. Sci. Technol. 26*, 132–136.

Tenbrink, J., Wahi, R. P., Wollenberger, H. (1988), *J. Nucl. Mater 155–157*, 850–855.

Terasawa, M. (1985), *Proc. 1st Sino-Japanese Symp. Metal Physics and Physical Metallurgy, Beijing, China*. Tokyo: Science University of Tokyo, pp. 43–52.

Thomas, L. E. (1980), *Proc. Symp. Phase Stability During Irradiation*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 237–255.

Thomas, L. E. (1982), *Proc. 40th Annu. Meeting Electron Microscopy Society of America*. Washington D. C.: Electron Microscopy Society of America, p. 597.

Toloczko, M. B., Garner, F. A. (1994), *Proc. ICFRM-6, Stresa, Italy. J. Nucl. Mater.*, in press.

Toloczko, M. B., Garner, F. A., Eiholzer, C. R. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194*, 803–807.

Toloczko, M. B., Garner, F. A., Eiholzer, C. R. (1994), *Proc. ICFRM-6, Stresa, Italy. J. Nucl. Mater.*, in press.

Uematsu, K., Kodama, T., Ishida, Y., Suzuki, K., Koyama, M. (1979), *Proc Inter. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale*. New York: The Metallurgical Society of AIME, pp. 571–589.

Vaidyanathan, S., Lauritzen, T., Bell, W. L. (1982), *Effects of Radiation on Materials: Twelfth Int. Symp., STP 870*. Philadelphia: ASTM, pp 127–138.

Vasina, N. K., Kursevich, I. P., Kozhevnikov, O. A., Shamardin, V. K., Golovanov, V. N. (1985), *Atomnaya Energiya 59 (4)*, 265–267.

Vitek, J. M., Klueh, R. L. (1983), *Proc. Topical Conf. Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 551–558.

Walker, B. J., Lightowlers, M. A. (1990), *Proc. Conf.*

Fast Reactor Core and Fuel Structural Behavior, Inverness. London: British Nuclear Energy Society, pp. 63–67.

Waltar, A. E., Reynolds, A. B. (1981), *Fast Breeder Reactors.* New York: Pergamon Press.

Walters, L. C., McVay, G. L., Hudman, G. D. (1977), *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale.* New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, pp. 277–294.

Wassiliew, C., Herschbach, K., Materna-Morris, E., Ehrlich, K. (1983), *Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird.* Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 607–614.

Wassiliew, C., Ehrlich, K., Bergmann, H.-J. (1987), *Influence of Radiation on Materials Properties: 13th Int. Symp., Part II, ASTM STP 956.* Philadelphia: ASTM, pp. 30–53.

Watkin, J. S. (1976), *Irradiation Effects on the Microstructure and Properties of Metals, STP 611.* Philadelphia: ASTM, pp. 270–283.

Watkin, J. S., Standring, J. (1974), *Anisotropic Swelling in M316 and PE16 PFR Fuel and Structural Materials, UKAEA Report TRG-M-6436.* London: U.K. Atomic Energy Authority.

Weiss, B., Stickler, R. (1970), *Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel, Westinghouse R & D Report 70-1D4-STABL-P1.* Pittsburgh, PA: Westinghouse.

Weisz, M. (1978), *Proc. Alushta Conf. Radiation Damage in Materials, Vol. 5, Moscow, U.S.S.R.* Government, pp. 148–176.

Westmoreland, J. E., Sprague, J. A., Smidt Jr., F. A., Malmberg, P. R. (1975), *Radiation Effects 26,* 1–16

Wiedersich, H. (1972), *Radiation Effects 12,* 111.

Williams, T. M. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Int. Symp., STP 782.* Philadelphia: ASTM, pp. 166–185.

Williams, T. M., Boothby, R. M., Titchmarsh, J. M. (1987), *Proc. Int. Conf. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, Bristol.* London: British Nuclear Energy Society, pp. 293–299.

Wolfer, W. G. (1984), *J. Nucl. Mater. 122–123,* 367–378.

Wolfer, W. G., Ashkin, M. (1975), *J. Appl. Phys. 46,* 547.

Wolfer, W. G., Garner, F. A. (1984), *Damage Analysis and Fundamental Studies Quarterly Progress Report DOE/ER-0046/17.* Richland, WA: U.S. DOE, pp. 58–69.

Woo, C. H., Garner, F. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194,* 1309–1312.

Woo, C. H., Singh, B. N. (1990), *Phys. Status Solidi B159,* 609.

Woo, C. H., Singh, B. N. (1992), *Phil. Mag. A65* 889.

Woo, C. H., Singh, B. N., Garner, F. A. (1992), *J. Nucl. Mater. 191–194,* 1224–1228.

Woo, C. H., Garner, F. A., Holt, R. A. (1993), *Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp., STP 1175.* Philadelphia: ASTM, in press.

Yang, W. J. S. (1982), *J. Nucl. Mater. 108–109,* 339–346.

Yang, W. J. S. (1987), *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th Int. Symp., STP 955.* Philadelphia: ASTM, pp. 628–646.

Yang, W. J. S., Garner, F. A. (1982), *Effects of Radiation on Materials: 11th Int. Symp., STP 782.* Philadelphia: ASTM, pp. 186–206.

Yang, W. J. S., Hamilton, M. L. (1982), *J. Nucl. Mater. 108–109,* 339–346.

Yang, W. J. S., Makenas, J. B. (1985), *Effects of Radiation on Materials: 12th Int. Symp., STP 870.* Philadelphia: ASTM, pp. 127–138.

Yang, W. J. S., Brager, H. R., Garner, F. A. (1981), *Proc. Symp. Phase Stability During Irradiation, Pittsburgh.* Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 257–269.

Yang, W. J. S., Gelles, D. S., Straalsund, J. L., Bajaj, R. (1985), *J. Nucl. Mater. 132,* 249–265.

一般阅读资料

Nolfi, F. W., Jr. (1983), *Phase Transformations During Irradiation.* London: Applied Science.

Russell, K. C. (1984), "Phase Stability Under Irradiation", *Prog. Mater. Sci. 28,* 229–434.

Waltar, A. E., Reynolds, A. B. (1981), *Fast Breeder Reactors.* New York: Pergamon Press.

Series of Proc. Int. Symp. on Radiation Effects in Materials. STP 683 (1979); *STP 725* (1980); *STP 780* (1982); *STP 870* (1985); *STP 955* and *956* (1987); *STP 1046* (1989); *STP 1125* (1992); *STP 1175* (1993). Philadelphia: ASTM.

Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Fast Breeder Reactor Structural Materials (1977). New York: The Metallurgical Society of AIME.

Proc. Conf. on Phase Stability During Irradiation (1981), Pittsburgh. Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME.

Proc. Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behavior of Irradiated Metals and Alloys (1983), Brighton, London: British Nuclear Energy Society.

Proc. Int. Conf. on Materials for Nuclear Reactor Core Applications (1987), Bristol. London: British Nuclear Energy Society.

Proc. LMR: A Decade of LMR Progress and Promise (1990). La Grange Park, IL: ANS.

索　引

（肖洪 译　周邦新 校）